

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Sanja Đurđić Mijin

**Neelastično rasejanje svetlosti na  
kvazi-dvodimenzionalnim materijalima**

doktorska disertacija

Beograd, 2022

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICS

Sanja Đurđić Mijin

**Inelastic light scattering in  
Quasi-two-dimensional materials**

doctoral dissertation

Belgrade, 2022.

*Mojim roditeljima, Vanji, Dadi, Stefanu i baki*

# Zahvalnica

*Ova disertacija u celosti je rezultat rada u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale, Instituta za fiziku, Univerziteta u Beogradu. Istraživanje je finansirano od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja u okviru projekata III45018 i Fonda za nauku Republike Srbije u okviru projekta StrainedFeSC, broj 6062656. Numerički proračuni dobijeni su korišćenjem računarskih resursa univerziteta Johannes Kepler u Lincu i Flemish centra za superračunare u Belgiji. Uzorci su sintetisani u Brukhejven nacionalnoj laboratoriji u Sjedinjenim Američkim Državama.*

*Prvenstveno bih želela da se zahvalim mentoru ove doktorske disertacije dr Nenadu Lazareviću na izuzetnom zalaganju, stalnoj podršci i pomoći od mog prvog dana rada na Institutu za fiziku. Zahvalila bih mu se na želji da sopstveno znanje podeli sa mnom, svim korisnim savetima, strpljenu i razumevanju koje je pokazao u svim prethodnim godinama.*

*Akademiku Zoranu V. Popoviću dugujem zahvalnost na pruženoj prilici da u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku u Beogradu budem deo naučnih istraživanja koja su me oblikovala kao istraživača. Hvala za izvanredne uslove za rad i priliku da učim od najboljih u oblasti Ramanove spektroskopije.*

*Zahvalnost dugujem i kolegama sa kojima sam saradivala tokom izrade doktorske disertacije: dr Maji Šćepanović na savetima i pomoći vezanim za eksperimentalna merenja na trihalidima prelaznih metala, dr Jeleni Pešić, Andrijani Šolajić, dr Jonasu Bekaertu i dr Miloradu Miloševiću na izvršenim proračunima i korisnim diskusijama bez kojih ova teza ne bi bila kompletna. Prof. dr Čedomiru Petroviću i njegovim saradnicima se zahvaljujem na sintezi proučavanih uzoraka, eksperimentima, diskusijama i savetima. Duboku zahvalnost bih želela da izrazim prof. dr Rudi Hacklu i dr Andreas Baumu iz Valter Majnsner instituta u Minhenu na izvanrednoj saradnji, kvalitetnim diskusijama, značajnim savetima i svom prenesenom znanju.*

*Posebnu zahvalnost izražavam svim kolegama sa Instituta, koji su mi pre svega bili prijatelji: dr Jasmini Lazarević, dr Ani Milosavljević, dr Marku Opačiću, dr Nataši Tomić, dr Bojani Višić i Stojku Stefanu. Hvala vam na ogromnoj podršci i razumevanju.*

*U mom profesionalnom usavršavanju izuzetno značajnu ulogu imale su redovni profesor dr Tatjana Vuković i docent dr Slavica Maletić sa Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu te ovu priliku koristim kako bih im se najiskrenije zahvalila. Ogromnu zahval-*

*nost dugujem i prof. dr Mihajlu Vaneviću koji je učinio da zavolim fiziku čvrstog stanja i verovao u mene čak i onda kada ja nisam, i koji je sa mnom nesebično delio savete bez kojih moj istraživački put ne bi bio ni upola ovoliko uspešan. Vanedovnom profesoru Matematičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu, prof. dr Đorđu Krtiniću dugujem zahvalnost za nesebičnu pomoć i za to što me je ohrabio kada mi je bilo najpotrebnije.*

*Osobi koja je napravila prekretnicu u mom stručnom usavršavanju, prof. dr Snežani Lazić, vanrednom profesoru Samostalnog Univerziteta u Madridu, dugujem zahvalnost za svo prenešeno znanje, za upoznavanje sa istraživačkim radom i za ljubav koju osećam prema nauci. Zahvalna sam za sve savete, korisne diskusije i pruženu podršku, i kao studentu i kao prijatelju.*

*Konačno, želela bih da pomenem sve osobe koje su doprinele mom ljudskom usavršavanju i bez kojih ništa od ovoga ne bi bilo moguće. Svojim roditeljima zahvaljujem na ljubavi i podršci koju mi pružaju čitav život i na tome što su me naučili da ništa nije nemoguće ako se dovoljno trudiš. Bratu Vanji i sestri Tanji na svoj ljubavi, nežnosti i zajedničkim trenucima koji su me oblikovali kao osobu. Suprugu Stefanu na tome što je uvek tu za mene i što je moja nepresušna inspiracije u svemu što radim. Jovani Beatović bez koje moji fakultetski dani ne bi bili isti, zahvalna sam na strpljenju, ljubavi i ohrabrenju tokom svih godina zajedničkog školovanja. Takođe, želela bih da se zahvalim svim ostalim prijateljima koji su me bodrili na ovom putu i pružali ljubav i podršku. Za kraj, želela bih da se zahvalim svojoj baki, koja me je naučila da verujem u sebe, da uvek mogu više, i koja mi je pružala svu potrebnu ljubav i podršku od prvog dana.*

## Sažetak

U okviru ove doktorske disertacije predstavljeni su rezultati ispitivanja dinamike rešetke kvazi-dvodimenzionalnih materijala metodom Ramanove spektroskopije. Ova spektroskopska tehnika uspešno se koristi za ispitivanje kristalne strukture, mehaničkih i termalnih karakteristika materijala, faznih prelaza, elektronske strukture sistema, te samim tim može da pruži najrazličitiji skup informacija o fundamentalnim svojstvima kvazi-dvodimenzionalnih materijala.

Trihalidi prelaznih metala  $MX_3$  (M - prelazni metal, X - anjon halogenida) predstavljaju veliku familiju kvazi-dvodimenzionalnih materijala u kojoj je niskodimenzioni magnetizam dobio eksperimentalnu potvrdu, te su kao takvi idealni sistemi za njegovo izučavanje. Prvi među njima, u kom magnetno uređenje opstaje do monosloja, jeste  $CrI_3$ . Kako potvrda magnetnog uređenja do monosloja u nekom materijalu otvara široku mogućnost njegove potencijalne primene, veliki trud je uložen u detaljno ispitivanje fizičkih svojstava  $CrI_3$ . Kako pri prijavljenom faznom prelazu u  $CrI_3$  dolazi do promene niskotemperaturske romboedarske  $R\bar{3}$  strukture u visokotemperatursku monokliničnu  $C2/m$ , polarizovani ramanski spektri mereni na  $T = 100$  K i  $T = 300$  K analizirani su u saglasnosti sa odgovarajućom simetrijom kristalne strukture. U spektrima obe faze prepoznati su svi sem jednog simetrijom predviđenog moda. Eksperimentalne energije modova obe faze u saglasnosti su sa teorijskim proračunima. Na osnovu simetrije niskotemperaturske i visokotemperaturske faze utvrđeno je da je simetrija  $CrI_3$  sloja  $p\bar{3}1/m$ , a ne prethodno prijavljena  $R\bar{3}2/m$ . Temperaturska zavisnost energije i širine Raman aktivnih modova pokazala je da na temperaturi od  $T_S = 180$  K dolazi do cepanja romboedarskih  $E_g$  modova na monoklinične  $A_g$  i  $B_g$ . Romboedarski  $A_g^2$  i  $A_g^4$  modovi prelaze u monokliničnu  $B_g$  simetriju. U ramanskim spektrima ne postoji ništa što bi ukazalo na koegzistenciju niskotemperaturske i visokotemperaturske faze u opsegu  $\pm 5$  K od temperature faznog prelaza, koliko iznosi korak merenja. U sklopu istraživanja na trihalidima prelaznih metala, ispitivana su vibraciona svojstva zapreminskih kristala  $VI_3$ . Polarizovani ramanski spektri analizirani su na osnovu tri predložene prostorne grupe simetrije –  $C2/m$ ,  $R\bar{3}$  i  $P\bar{3}1c$  na osnovu čega je zaključeno da kristalna struktura  $VI_3$  ne pripada  $C2/m$  prostornoj grupi simetrije. Poređenjem eksperimentalnih fononskih energija sa te-

orijskim proračunima za  $R\bar{3}$  i  $P\bar{3}1c$  kristalne strukture utvrđeno je da fononske vibracije na sobnoj temperaturi potiču od  $P\bar{3}1c$  simetrije jedinične ćelije. Asignacija fononskih modova urađena je u skladu sa  $P\bar{3}1c$  simetrijom jedinične ćelije. Utvrđeno je da se u spektrima javlja devet od dvanaest simetrijom predviđenih modova. Tri dodatna moda, koja se ponašaju kao  $A_{1g}$  modovi, mogu da se objasne kao *overtone* stanja ili kao  $A_{2g}$  modovi aktivirani usred narušenja simetrije. Najintenzivniji pik u spektrima –  $A_{1g}^3$  mod ima asimetričan profil linije kao posledicu jake spin-fonon interakcije koja je karakteristična za kvazi-dvodimenzionalne materijale sa magnetnim uređenjem. Premda XRD eksperiment ukazuje na  $R\bar{3}$  simetriju kristalne strukture, rezultati Ramanove spektroskopije i PDF analize ukazuju na koegzistenciju dugodometno uređene  $R\bar{3}$  i kratkodometno uređene  $P\bar{3}1c$  faze.

Formiranje talasa gustine naelektrisanja (CDW) u kvazi-dvodimenzionalnim materijalima ispitivano je u familiji dihalogenida prelaznih metala. S obzirom na to da se  $1T$ - $\text{TaS}_2$  odlikuje bogatim faznim dijagramom u kom se svi prelazi između različitih CDW faza dešavaju na eksperimentalno dostupnim temperaturama, ovaj materijal predstavlja idealan sistem za izučavanje ovog kolektivnog elektronskog fenomena. Vibracione osobine svih faza  $1T$ - $\text{TaS}_2$  ispitivane su metodom Ramanove spektroskopije. U polarizovanim ramanskim spektri niskotemperaturske samerljive faze uočeno je 19 modova  $A_g$  i 19 modova  $E_g$  simetrije, ukazujući na  $P\bar{3}$  simetriju sistema. Ovaj rezultat u suprotnosti je sa prethodno prijavljenim trikličnim  $P\bar{1}$  načinom pakovanja „Davidovih zvezda” u samerljivu superstrukturu. Poređenjem *ab initio* proračuna i spektara merenih na najvišoj eksperimentalno dostupnoj temperaturi  $T = 370$  K, kada se  $1T$ - $\text{TaS}_2$  nalazi u nesamerljivoj CDW fazi, utvrđeno je da dolazi do projektovanja fononske gustina stanja u ramanskim spektrima. Do projekcije fononske gustine stanja dolazi usled narušenja simetrija prilikom formiranja talasa gustine naelektrisanja i nezanemarljivog elektron-fonon sparivanja. Ramanski spektri mereni u temperaturskom opsegu od 200 K do 352 K, kada se  $1T$ - $\text{TaS}_2$  nalazi u približno samerljivoj CDW fazi, pokazuju jasno prisustvo doprinosa i samerljive i nesamerljive CDW faze. Ovakav rezultat ukazuje na to da je približno samerljiva faza zapravo koegzistencija samerljive i nesamerljive faze. Temperaturska zavisnost ramanske provodnosti ukazuje na postojanje Motovog metal-izolator prelaza na temperaturi oko  $T = 100$  K. Procenjena vrednost procepa koji se tom prilikom otvara, i ima slabu simetrijsku zavisnost, u saglasnosti je sa rezultatima ARPES eksperimenta, i iznosi  $\Omega_{procep} \approx 170\text{--}190$  meV. Podizanje temperature na oko 200 K dovodi do sužavanja procepa na oko  $\sim 60\%$  svoje niskotemperaturske vrednosti.

$\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ , ferimagnetni kvazi-dvodimenzionalni materijal, uživa veliku pažnju zbog izuzetne sličnosti sa feromagnetnim kvazi-dvodimenzionalnim  $\text{CrSiTe}_3$ . U ramanskim spektrima ovog ferimagnetika identifikovano je svih pet  $P\bar{3}1c$  prostornom grupom simetrije predviđenih  $A_{1g}$  modova, i osam od predviđenih jedanaest  $E_g$  modova. Izostanak tri moda  $E_g$  simetrije najverovatnije je posledica njihove slabe energije ili konačne rezolucije spektrometra. Pored asigniranih modova, u spektrima se javljaju i tri dodatna moda  $A_{1g}$

simetrije, koji su najverovatnije *overtone* stanja uočljiva usled pojačanog spin-fonon sparivanja. Temperaturske zavisnosti fononskih energija  $A_{1g}^3$  i  $A_{1g}^5$  modova, i širine i Fano parametra  $A_{1g}^5$  moda trpi tri uzastopna diskontinuiteta na temperaturama  $T_1 = 142,5$  K,  $T_2 = 190$  K i  $T_3 = 280$  K.  $A_{1g}^5$  mod je asimetričan usled jakog spin-fonon sparivanja u materijalu. Zanimljivo, (a)simetričnost moda se menja s temperaturom te on u opsegu temperatura od  $T_1$  do  $T_2$  postaje potpuno simetričan, dok je na temperaturama iznad  $T_3$  najviše asimetričan. Do primećenih diskontinuiteta, koji imaju značajan uticaj na jačinu spin-fonon interakcije u materijalu, najverovatnije dolazi usled kompeticije u magnetnim fluktuacijama. Ovaj scenario podržan je primećenim diskontinuitetima u temperaturskoj zavisnosti prvog izvoda *ac* magnetne susceptibilnosti u **ab** ravni, do kojih dolazi na već pomenutim temperaturama.

**Ključne reči:** Ramanova spektroskopija, kvazi-dvodimenzionalni materijali, van der Valsovi materijali

**Naučna oblast:** Fizika

**Oblast istraživanja:** Fizika kondenzovanog stanja materije

**UDK broj:** 538.9



# Abstract

The results of a Raman scattering study of Quasi-two-dimensional materials are presented as part of this doctoral dissertation. Considering that Raman Spectroscopy has been successfully used to obtain information regarding crystal and electronic structure, mechanical and thermal properties of the material in question, and to probe phase transitions, it is an experimental technique that provides a wide spectrum of information on fundamental properties of Quasi-two-dimensional materials.

The members of transition metal trihalides  $\text{MX}_3$  (M - transition metal, X - chalcogenide), a large family of Quasi-two-dimensional materials in which low-dimensional magnetism has been experimentally confirmed, are perfect candidates for research studies on magnetism in Quasi-two-dimensional systems. First among them, in which magnetic ordering persists down to a monolayer, is  $\text{CrI}_3$ . In view of the fact that the confirmation of a magnetic ordering that persists down to monolayer in a material expands its potential application, numerous studies were performed to get a better understanding of  $\text{CrI}_3$ . Due to the reported structural phase transition in  $\text{CrI}_3$ , the low-temperature rhombohedral  $R\bar{3}$  structure transforms into the high-temperature monoclinic  $C2/m$  structure. Therefore, the polarized Raman spectra at 100 K and 300 K were analyzed in accordance to the corresponding space group symmetry. All but one symmetry predicted mode were assigned in spectra of each phase. Experimentally obtained phonon energies were compared with their theoretically calculated values, yielding a good agreement. Based on the symmetry analysis it was determined that the single layer of  $\text{CrI}_3$  can be described in terms of the  $p\bar{3}1/m$  diperiodic space group, contrary to the previously reported  $R\bar{3}2/m$ . In the temperature dependence of phonon energies and linewidths of the observed Raman active modes the splitting of rhombohedral  $E_g$  modes into a monoclinic  $A_g$  and  $B_g$  symmetry modes was clearly observed at  $T_S = 180$  K. At the same temperature the rhombohedral  $A_g^2$  and  $A_g^4$  modes transform into the monoclinic  $B_g$  symmetry modes. There is no evidence of phase coexistence within the presented spectra over the temperature range exceeding 5 K. Single crystals of  $\text{VI}_3$  were also investigated as part of the research on transition metal trihalides. Polarized Raman spectra were analyzed in accordance to the three potential crystal structures –  $C2/m$ ,  $R\bar{3}$  and  $P\bar{3}1c$ . This provided enough information to exclude

$C2/m$  crystal structure as a possibility. After comparing experimental phonon energies to the theoretically calculated energies for  $R\bar{3}$  and  $P\bar{3}1c$  space groups, it was concluded that at room temperature phonon vibrations of  $\text{VI}_3$  can be explained with the  $P\bar{3}1c$  space group. Observed modes were assigned in accordance to these findings. Nine out of twelve expected modes were singled out in spectra, which host three additional peaks. These peaks obey pure  $A_{1g}$  selection rules, and can be explain in terms of overtones or activation of inactive  $A_{2g}$  modes, caused by the symmetry breaking. The highest intensity peak –  $A_{1g}^3$  symmetry mode, exhibits pronounced asymmetry which can be attributed to the enhanced spin-phonon interaction, usually observed in the Quasi-two-dimensional materials with magnetic ordering. Even though XRD results point to  $R\bar{3}$  of unit cell, Raman experiment, together with the PDF analysis, indicate coexistence of a long-range ordered  $R\bar{3}$  and short-range ordered  $P\bar{3}1c$  phase.

Charge density wave formation in Quasi-two-dimensional materials was investigated in the family of transition metal dichalcogenides. Among them,  $1T$ - $\text{TaS}_2$  was chosen due to its rich phase diagram in which all subsequent phase transitions between multiple CDW phases occur at experimentally accessible temperatures. Vibrational properties of  $1T$ - $\text{TaS}_2$  single crystals were investigated using Raman spectroscopy. In the polarized Raman spectra of the commensurate phase, 19  $A_g$  and 19  $E_g$  symmetry modes were identified, suggesting  $P\bar{3}$  symmetry of the system. This results contradicts previously reported  $P\bar{1}$  stacking of "star-of-David" clusters in the commensurate super-structure. Comparison of *ab initio* calculations and Raman spectra at the highest experimental temperature  $T = 370$  K, when  $1T$ - $\text{TaS}_2$  is in the incommensurate charge density wave phase, suggested there is a projection of the phonon-density of states in Raman spectra. This might be caused by the breaking of the translational invariance when entering charge density wave regimes and non-negligible electron-phonon coupling. Contributions from incommensurate and commensurate spectra can be clearly distinguished in Raman spectra measured in the temperature range of 200 K to 352 K. Considering that the  $1T$ - $\text{TaS}_2$  is in the nearly-commensurate CDW phase in this temperature range, this result suggests that the nearly-commensurate phase represents the coexistence of incommensurate and commensurate phases. The temperature dependence of Raman conductivity indicates a Mott metal-insulator transition at about  $T = 100$  K. The estimated magnitude of the gap, which develops concurrently, is  $\Omega_{gap} \approx 170\text{--}190$  meV. This value agrees well with the results of ARPES studies. When the temperature reaches 200 K the gap shrinks down to 60% of its initial magnitude.

$\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ , a ferrimagnetic quasi-two-dimensional material, recently received a lot of attention, mainly through comparisons with ferromagnetic quasi-two-dimensional  $\text{CrSiTe}_3$ . Raman spectra of this ferrimagnetic host all five  $A_{1g}$  modes predicted by  $P\bar{3}1c$  symmetry of the unit cell, and eight out of the eleven expected  $E_g$  modes. The absence of three  $E_g$  modes in the spectra is most probably due to their small intensity or the finite resolution of the spectrometer. Three additional modes, which obey  $A_{1g}$  selection rules,

can also be found in the spectra measured in the parallel polarization configuration. They can be explained in terms of overtones observable due to enhanced spin-phonon coupling. Three discontinuities can be observed in the temperature dependence of phonon energies of the  $A_{1g}^3$  and  $A_{1g}^5$  modes, as well as in the temperature dependence of line width and the Fano parameter of the  $A_{1g}^5$  mode, at  $T_1 = 142.5$  K,  $T_2 = 190$  K and  $T_3 = 280$  K. The  $A_{1g}^5$  mode exhibits strong asymmetry, originating from enhanced spin-phonon coupling. Interestingly, the (a)symmetry of the  $A_{1g}^5$  phonon line shows temperature dependence, becoming fully symmetric in the temperature range  $T_1$  to  $T_2$ . The  $A_{1g}^5$  mode exhibits the strongest asymmetry above  $T_3$ . The observed discontinuities, which strongly influence spin-phonon coupling, are most likely caused by the competition in the magnetic fluctuation. This scenario is furthermore supported by the observed discontinuities in the temperature dependence of the first derivative of **ac** susceptibility in the **ab** plane, which occur at the already mentioned temperatures.

**Keywords:** Raman Spectroscopy, Quasi-two-dimensional Materials, van der Waals Materials

**Scientific field:** Physics

**Research area:** Condensed Matter Physics

**UDC number:** 538.9

# Akronimi

0D- Nuladimenzionalno

1D - Jednodimnezionalno

2D - Dvodimenzionalno

3D - Trodimenzionalno

BS - Razdelnik snopa (*Beam Splitter*)

XRD - Rendgenska difrakciona analiza (*X-Ray diffraction*)

DFT - Teorija gostine funkcionala (*Density Functional Theory*)

PDF - Funkcija distribucije para (*Pair Distribution Function*)

ARPES - Uglovno razložena fotoemisiona spektroskopija (*Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy*)

CVT - *Chemical Vapor Transport*

CDW - Talasi gostine naelektrisanja (*Charge Density Wave*)

IC-CDW - Nesamerljiva faza talasa gostine naelektrisanja (*Incommensurate*)

NC-CDW - Približno samerljiva faza talasa gostine naelektrisanja (*Nearly-commensurate*)

IC-CDW -Samerljiva faza talasa gostine naelektrisanja (*Commensurate*)

# Sadržaj

Sadržaj	xi
<b>1 Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2 Metod istraživanja</b>	<b>5</b>
2.1 Istorijski razvoj Ramanove spektroskopije . . . . .	5
2.2 Teorijski model . . . . .	7
2.2.1 Klasična teorija Ramanovog rasejanja . . . . .	7
2.2.2 Kvantno-mehanička teorija Ramanovog rasejanja . . . . .	10
2.2.3 Efikasnost Ramanovog rasejanja . . . . .	12
2.2.4 Svojtvena energija fonona . . . . .	13
2.2.5 Profili spektralnih linija . . . . .	15
2.3 Elektronsko Ramanovo rasejanje . . . . .	18
2.3.1 Osnovna teorija elektronskog Ramanovog rasejanja . . . . .	18
2.3.2 Efikasnost elektronskog Ramanovog rasejanja . . . . .	19
2.4 Ramanov eksperiment . . . . .	21
2.4.1 Geometrija rasejanja . . . . .	22
2.4.2 Eksperimentalna postavka: Institut za fiziku u Beogradu . . . . .	23
2.4.3 Eksperimentalna postavka: Valter Majsner institut u Minhenu . . . . .	25
<b>3 Kvazi-dvodimenzionalni materijali</b>	<b>28</b>
3.1 Trihalidi prelaznih metala . . . . .	30
3.1.1 $\text{CrI}_3$ . . . . .	32
3.1.1.1 Kristalna struktura $\text{CrI}_3$ . . . . .	32
3.1.1.2 Transportna i magnetna svojstva $\text{CrI}_3$ . . . . .	33
3.1.2 $\text{VI}_3$ . . . . .	35
3.1.2.1 Kristalna struktura $\text{VI}_3$ . . . . .	35
3.1.2.2 Transportna i magnetna svojstva $\text{VI}_3$ . . . . .	36
3.2 Dihalkogenidi prelaznih metala . . . . .	39
3.2.1 $1T\text{-TaS}_2$ . . . . .	40
3.2.1.1 Kristalna struktura $1T\text{-TaS}_2$ . . . . .	41

3.2.1.2	Transportna svojstva $1T$ -TaS <sub>2</sub> . . . . .	42
3.3	Mn <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> Te <sub>6</sub> . . . . .	44
3.3.1	Kristalna struktura Mn <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> Te <sub>6</sub> . . . . .	44
3.3.2	Magnetna svojstva Mn <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> Te <sub>6</sub> . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Analiza faznog prelaza u CrI<sub>3</sub> metodom Ramanove spektroskopije</b>	<b>47</b>
4.1	Sinteza i kristalna struktura . . . . .	47
4.2	Teorijski proračuni . . . . .	48
4.3	Dinamika rešetke . . . . .	49
4.3.1	Polarizaciona zavisnost: Asignacija fonona u Ramanovim spektrima	50
4.3.2	Temperaturska zavisnost: Određivanje temperature faznog prelaza .	56
<b>5</b>	<b>Kratkodometno i dugodometno uređenje kristalne strukture VI<sub>3</sub></b>	<b>59</b>
5.1	Sinteza i kristalna struktura . . . . .	59
5.2	Teorijski proračuni . . . . .	60
5.3	Dinamika rešetke . . . . .	61
5.3.1	Polarizaciona zavisnost: Asignacija fonona . . . . .	62
5.3.2	Spin-fonon interakcija . . . . .	66
5.4	Kratkodometno i dugodometno uređenje kristalne strukture . . . . .	68
<b>6</b>	<b>Različite CDW faze i Motov prelaz u <math>1T</math>-TaS<sub>2</sub></b>	<b>70</b>
6.1	Sinteza materijala . . . . .	70
6.2	Teorijski proračuni . . . . .	70
6.3	Dinamika rešetke . . . . .	71
6.3.1	IC-CDW faza . . . . .	71
6.3.2	C-CDW faza . . . . .	74
6.3.3	NC-CDW faza . . . . .	76
6.4	Eksperimentalni dokazi otvaranja Motovog procepa u C-CDW fazi $1T$ -TaS <sub>2</sub>	78
6.4.1	Ramanski verteksi . . . . .	78
6.4.2	Određivanje veličine Motovog procepa . . . . .	80
<b>7</b>	<b>Magnetni fazni prelazi u Mn<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub></b>	<b>86</b>
7.1	Sinteza i kristalna struktura . . . . .	86
7.2	Dinamika rešetke . . . . .	87
7.2.1	Polarizaciona zavisnost: Asignacija fononskih modova . . . . .	87
7.2.2	Temperaturska zavisnost: Spin-fonon interakcija i fazni prelazi . . .	90
<b>8</b>	<b>Zaključak</b>	<b>95</b>
	<b>Literatura</b>	<b>98</b>

# 1 *Uvod*

Dugi niz godina u fizici čvrstog stanja vladalo je uverenje da dvodimenzionalni kristali ne mogu da postoje samostalno, već da moraju da se narastaju na zapreminskim kristalima koji imaju istovetnu kristalnu rešetku. Pretpostavka je bila da će pomeranje atoma, do kog dolazi usled jakih termalnih fluktuacija, dovesti do narušenja strukture i degradacije dvodimenzionalnog kristala [1, 2]. Ovo pomeranje atoma uporedivo je sa međuatomskim rastojanjima u materijalu [3]. Ovakav stav naučne zajednice temeljen je na Merminovoj teoriji i na rezultatima eksperimentalnih istraživanja koja su pokazala da smanjenje debljine tankih materijala dovodi do naglog opadanja temperature topljenja istog [4, 5]. Nemogućnost sinteze dvodimenzionalnih materijala bez supstrata podudarajuće kristalne rešetke umnogome je doprinela ograničenom broju studija u oblasti dvodimenzionalnih materijala. Tek je uspešna sinteza grafena [6], koji je stabilan pri ambijentalnim uslovima, dovela do većeg interesovanja naučne zajednice. Od 2004. pa do sada, skup novootkrivenih dvodimenzionalnih materijala vrtoglavo se širio, najviše kao posledica eksperimentalno potvrđenih jedinstvenih fizičkih fenomena odsutnih kod njihovih trodimenzionalnih analogona, poput visokotemperaturskog balističkog transporta i netrivialne topologije [7, 8, 9, 10]. Neiscrpno interesovanje koje uživaju nije uzrokovano samo zanimljivom fizikom ovih sistema, već i širokim spektrom mogućih primena, od kojih je svakako najznačajnija uloga koju imaju u razvoju nanoelektronike i spintronike [11]. Ono što je posebno zanimljivo kod ove grupe materijala jeste mogućnost kontrolisanja njihovih fizičkih i hemijskih karakteristika primenom spoljašnjih sila [12, 13, 14]. Sve navedeno jasan je pokazatelj da je reč o materijalima koji su od izuzetne važnosti za dalji tok razvoja nauke i industrije.

S obzirom na to da Mermin-Vagnerova teorema [15] zabranjuje postojanje magnetnog uređenja u kvazi-dvodimenzionalnim materijalima, a koje bi u kombinaciji sa njihovim jedinstvenim optičkim i transportnim karakteristikama dovela do novih magnetno-optičkih primena, većina aktivnog istraživanja usredsređena je na sintezu kvazi-dvodimenzionalnih materijala sa dugodometnim magnetnim uređenjem [15]. Premda su razne teorijske studije od 2004. godine pretpostavile feromagnetno uređenje u nekolicini kvazi-dvodimenzionalnih materijala, ono je eksperimentalnu potvrdu dobilo tek 2017. godine [16, 17] u porodici trihalida prelaznih metala. U okviru iste familije, konkretno u hrom-jodidu ( $\text{CrI}_3$ ), potvrđeno je i magnetno uređenje koje opstaje do monosloja [17]. U skladu

sa tim, a sa idejom da bi i ostali članovi ove familije mogli da imaju slična magnetska svojstva, započeta su iscrpna istraživanja na trihalidiima prelaznih metala. Danas, listi članova pomenute familije kvazi-dvodimenzionalnih materijala sa pretpostavljenim (anti)feromagnetnim uređenjem pripadaju  $\text{CrX}_3$ ,  $\text{OsCl}_3$ ,  $\text{VX}_3$ ,  $\text{NiCl}_3$ ,  $\text{RuX}_3$  i  $\text{MnX}_3$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24]. Da bi se razumelo koje su to karakteristike materijala odgovorne za opstanak magnetnih osobina pri snižavanju dimenzionalnosti neophodno je njihovo odlično poznavanje. U cilju davanja doprinosa ovoj tematici, rađena su istraživanja na zapreminskim kristalima  $\text{CrI}_3$ ,  $\text{VI}_3$  i  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ .

U kvazi-dvodimenzionalnim materijalima javlja se izuzetno zanimljiv kolektivni kvantni fenomen – talasi gustine naelektrisanja. Prvi put u naučnoj literaturi talasi gustine naelektrisanja pominju se 1954. godine od strane H. Froliha (*H. Fröhlich*) [25]. U pomenutoj publikaciji, talasi gustine stanja opisani su kao strogo niskotemperaturska faza u kojoj dolazi do određenih nestabilnosti u periodičnosti kristalne rešetke, koja za posledicu ima otvaranje procepa u elektronskom spektru. Frolih je smatrao da su superprovodnost i ovaj fazni prelaz povezani. Svoje viđenje ovog fenomena je, zatim, 1955. ponudio Peierls [26]. U ovoj slici, talasi gustine stanja su i dalje opisani kao niskotemperaturski fenomen u kom periodično izmeštanje atoma iz čvorova rešetke, tzv. Peierlsovo izobličenje (*Peierls distortion*), dovodi do snižavanja energija jednodimenzionalnog atomskog lanca. Kao posledica nove periodičnosti talasnog vektora u elektronskim zonama dolazi do otvaranja procepa što znači da je prelaz iz normalne faze u fazu talasa gustine naelektrisanja praćem metal–izolator prelazom. Eksperimentalna potvrda ovog fenomena stigla je 1973. godine [27]. Zahvaljujući razvoju modernih eksperimentalnih tehnika, među kojima je i Ramanove spektroskopije, spisak materijala u kojima dolazi do formiranja talasa gustine naelektrisanja značajno je porastao. Najznačajniji među njima jesu svakako članovi dihalogenida prelaznih metala, jedne od najvećih familije kvazi-dvodimenzionalnih materijala. Ono što izdvaja ove materijale jeste sam mehanizam formiranja talasa gustine naelektrisanja, koji je u nesaglasnosti sa Peierlsovom teorijom. Naime, u Peierlsovom sistemu formiranje talasa gustine naelektrisanja je praćeno metal–izolator prelazom, što u dihalogenidima prelaznih metala nije slučaj. Pretpostavka je da se talasi gustine naelektrisanja formiraju kada su određene fononske mode dovoljno omekšane jakim elektron-fonon sparivanjem da postaju nestabilne [28]. Tada je talasni vektor određen matičnim elementima elektron-fonon interakcije [28]. Budući da mehanizam formiranja talasa gustine naelektrisanja, kao ni prijavljena koegzistencija ovog fenomena i superprovodnosti u dihalogenidima prelaznih metala [29] ne mogu da se objasne u skladu sa postojećim teorijama, svako novo saznanje predstavlja korak bliže ka pružanju odgovora na ovo pitanje. U svemu pomenutom pronađena je motivacija za istraživanja rađena na  $1T\text{-TaS}_2$ , kvazi-dvodimenzionalnom materijalu sa najvećim brojem faznih prelaza između različitih faza talasa gustina naelektrisanja na eksperimentalno dostupnim temperaturama.

Ramanova spektroskopija jedna je od vodećih eksperimentalnih tehnika u naučnim





kristalima  $1T$ -TaS<sub>2</sub> predstavljeno je u šestom poglavlju. U polarizovanim ramanskim spektrima merenim u paralelnoj i ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji na temperaturi  $T = 4$  K, uočeno je 19 modova  $A_g$  i 19 modova  $E_g$  simetrije. Ovakav rezultat ukazuje na heksagonalno ili trigonalno slaganje „Davidovih zvezda” u samerljivu superstrukturu. U spektrima nesamerljive faze primećeno je da dolazi do projekcije fononske gustine stanja, primarno usled narušenja translacione invarijantnosti prilikom formiranja talasa gustine naelektrisanja. Kako je u ramanskim spektrima približno samerljive faze moguće prepoznati doprinose i samerljive i nesamerljive faze, pretpostavka je da je približno samerljiva faza koegzistencija nesamerljive i samerljive faze. Eksperiment elektronskog Ramanovog rasejanja iskorišćen je kao metod za praćenje razvoja CDW procepa i kako bi se utvrdilo da li, prilikom metal-izolator prelaza, dolazi do otvaranja Motovog procepa. Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da na temperaturi od oko  $T = 100$  K dolazi do otvaranja Motovog procepa, u okolini  $\Gamma$  tačke Brilloune zone, čija je širina  $\Omega_{procep} = 170$ – $190$  meV. Rezultati istraživanja zapreminskih kristala Mn<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> prikazani su u okviru sedmog poglavlja. U temperaturskim zavisnostima fononskih parametara dva najintenzivnija moda primećeni su diskontinuiteti na temperaturama  $T_1 = 142,5$  K,  $T_2 = 190$  K i  $T_3 = 280$  K. Ovi diskontinuiteti imaju značajan uticaj na jačinu spin-fonon sparivanja u Mn<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>, pa je pretpostavka da su posledica kompeticije različitih magnetnih faza i povezanih magnetnih fluktuacijama. Ovaj scenario podržan je analognim diskontinuitetima primećenim u temperaturskoj zavisnosti prvog izvoda  $ac$  magnetne susceptibilnosti u **ab** ravni, ravni u kojoj se uređuju magnetni momenti. Glavni zaključci predstavljenog istraživanja sumirani su u poglavlju 8. Pregled korišćene literature dat je na samom kraju disertacije.

## 2 Metod istraživanja

Kvazi-2D materijali predstavljaju relativno mladu i, kao takvi, nedovoljno istraženu oblast eksperimentalne fizike čvrstog stanja. Pored toga što je brza i nedestruktivna, Ramanova spektroskopija pokazala je zadovoljavajuće rezultate u ispitivanju strukture i broja slojeva, atomskih veza, simetrije kristalne strukture, mehaničkih i termalnih karakteristika kvazi-2D materijala, faznih prelaza i interakcije fonona sa kontinuumom (elektron-fonon, spin-fonon sparivanje) [30, 31, 32, 33, 34, 35]. Dodatno, elektronska Ramanova spektroskopija je uspešno korišćena za određivanje veličine procepa u CDW materijalima, a pominje se i kao potencijalna tehnika za merenje naprezanja u materijalu [36, 37, 38]. Zbog svega navedenog, kao glavna eksperimentalna tehnika u izradi ove doktorske disertacije korišćena je upravo Ramanova spektroskopija.

Ovo poglavlje je osmišljeno tako da čitaocu pruži uvid u teorijske osnove Ramanovog rasejanja, sa osvrtom na teorijski opis eksperimentalno uočljivih fenomena, i opis eksperimentalne postavke korišćene u predstavljenom istraživanju.

### 2.1 Istorijski razvoj Ramanove spektroskopije

Čandrasekara Venkata Raman (*C. V. Raman*) 1930. godine nagrađen je Nobelovom nagradom za eksperimentalnu potvrdu fenomena neelastičnog rasejanja svetlosti. Posledično, novootkriveni efekat nazvan je po njemu – Ramanov efekat. Iako zvanično potvrđen tek 1928. godine, ovo otkriće je usledilo kao rezultat gotovo decenijskog istraživanja koje je Raman sprovodio u saradnji sa svojim studentom Krišnanom (*K. S. Krishnan*) [39, 40, 41, 42]. Teorijsko predviđanje Ramanovog efekta dato je pet godina ranije od strane austrijskog fizičara Adolfa Smekala (*A. Smekal*) [43].

Ramanovo interesovanje za rasejanje svetlosti počinje 1921. godine, a prvi rad na tu temu objavljuje već naredne [40]. Na osnovu dotadašnjih rezultata istraživanja, baziranih na višegodišnjem ispitivanju rasejanja svetlosti na vodi i ostalim tečnostima, Raman i Krišnan postavljaju eksperiment očekujuću potvrdu Komptonovog efekta za vidljivu svetlost. Kao izvor zračenja korišćena je Sunčeva svetlost, za fokusiranje svetlosti na uzorak

korišćen je teleskop, dok je ljudsko oko poslužilo kao detektor. Neočekivano, glavni rezultat ovog eksperimenta nije bila potvrda Komptonovog efekta već demonstracija razmene energije između upadnog fotona i ekscitacija sredine u kojoj se svetlost rasejava [44]. Važnost ovog rezultata se ogleda u činjenici da je u toku prvih sedam godina od njegovog otkrića objavljeno čak 700 naučnih radova na temu Ramanovog efekta [45].

Bitno je napomenuti da isti efekat u rezultatima svojih istraživanja, samo tri meseca kasnije, prijavljuju i dva ruska naučnika - Mandeljštam (*L. I. Mandelstam*) i Landsberg (*G. S. Landsberg*) [46]. Međutim, usled ranijeg objavljivanja rezultata Nobelova nagrada dodeljena je indijskim naučnicima. U sovjetskoj naučnoj literaturi ovaj efekat je poznat pod nazivom – *kombinaciono rasejanje*.

Iako otkriven u prvoj polovini 20. veka, potencijal spektroskopske tehnike bazirane na Ramanovom efektu nije suštinski shvaćen do šezdesetih godina prošlog veka. Jedan od glavnih razloga relativno sporog razvoja Ramanove spektroskopije jeste mali presek rasejanja procesa neelastično rasejane svetlosti. S obzirom na to da se u početnim eksperimentima kao ekscitacioni izvor koristila Sunčeva svetlost, a da su eksperimenti rađeni u tečnostima, prva istraživanja u oblasti Ramanove spektroskopije fokusirala su se na unapređenje eksperimentalne postavke. Primat u ovom istraživanju preuzeli su izvori zračenja. Sa Sunčeve svetlosti prešlo se na lampe sa helijumom, zatim živom i argonom, međutim, pravi procvat ove spektroskopske tehnike počinje 1962. godine, kada je konstruisan prvi laser za primenu u Ramanovom eksperimentu [47].

Dodatni razlog sporog razvoja Ramanove spektroskopije, a koji se u stručnoj literaturi pominje i kao razlog kasnog otkrića samog efekta, leži u odnosu intenziteta elastično i neelastično rasejane svetlosti. Naime, od ukupnog intenziteta upadnog zračenja hiljaditi deo se raseje elastično (*Rejljevo rasejanje*), dok se samo milioniti deo raseje neelastično (*Ramanovo rasejanje*). To znači da je zarad uspešnog kvantitativnog određivanja Ramanovog efekata bilo neophodno otkloniti doprinose elastično rasejane svetlosti iz spektra [48].

Konstrukcija prvog Ramanovog spektrometra morala je da sačeka do razvoja monohromatora 1953. godine [47]. Od tada pa do sada učinjena su znatna poboljšanja na instrumentima koji se koriste u Ramanovom eksperimentu – sa jednostepenih monohromatora prešlo se na trostepene monohromatore, 1974. godine se za fokusiranje svetlosti na uzorak prvi put koristi mikroskop, 1987. godine se pojavljuju CCD detektori [47]. Sva ova unapređenja eksperimentalne postavke doprinela su komercijalizaciji Ramanove spektroskopije i proširila oblasti potencijalnih primena, te se danas Ramanova spektroskopija uspešno koristi u najrazličitijim naučnim disciplinama – od fizike do arheologije [49, 50, 51, 52].

## 2.2 Teorijski model

Ramanov efekat može da se objasni kao neelastično rasejanje svetlosti u materijalu. U zavisnosti od toga u kojoj sredini do rasejanja dolazi, poreklo Ramanovog rasejanja može biti posledica promene polarizabilnosti molekula ili promene susceptibilnosti kristala pri ekscitaciji kvazičestice [53, 54], poput fonona, magnona, polarona. U Ramanovom rasejanju mogu učestvovati i elektroni.

Ovo poglavlje započinjemo klasičnom teorijom Ramanovog rasejanja, koja iako ne uzima u razmatranje kvantnu prirodu vibracija, te samim tim ne objašnjava u potpunosti vezu između osobina molekula i Ramanovog rasejanja, predstavlja dobru osnovu za razumevanje Ramanovog efekta.

### 2.2.1 Klasična teorija Ramanovog rasejanja

U klasičnoj teoriji Ramanovog rasejanja polazi se od ideje da vremenski zavisno elektromagnetno polje upadnog zračenja indukuje vremenski zavisni dipolni momenat. Ako posmatramo najjednostavniji sistem – dvoatomski molekul, koji je izložen električnom polju  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\omega_0 t$ , gde je  $\mathbf{E}_0$  amplituda polja, a  $\omega_0$  učestanost lasera, indukovani dipolni momenat je [47]:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\omega_0 t, \quad (2.1)$$

gde  $\alpha$  predstavlja konstantu proporcionalnosti koja se naziva *polarizabilnost*.

S obzirom na to da električna polarizabilnost predstavlja funkciju raspodele gustine naelektrisanja,  $\alpha = \alpha(\rho)$ , bilo koja promena atomske konfiguracije usled vibracija molekula za posledicu ima promenu polarizabilnosti. To znači da će za male vibracije molekula polarizabilnost biti linearna funkcija pomeraja atoma  $q$  [47]. Ako pomeraj atoma  $q$  napišemo kao funkciju učestanosti vibracije atoma  $\omega_m$  [47]:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t, \quad (2.2)$$

razvojem  $\alpha$  u Tejlorov red po pomerajima  $q$  dobijamo:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 + \dots, \quad (2.3)$$

gde je  $\alpha_0$  polarizabilnost u ravnotežnom položaju, a  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$  stepen promene polarizabilnosti sa pomerajem.

Ubacivanjem izraza za pomeraj atoma (2.2) i polarizabilnost (2.3) u izraz za dipolni moment molekula, (2.1) postaje

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\omega_0 t \quad (2.4)$$

$$= \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\omega_0 t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\omega_0 t \cos 2\pi\omega_m t. \quad (2.5)$$

Primenom trigonometrijske transformacije

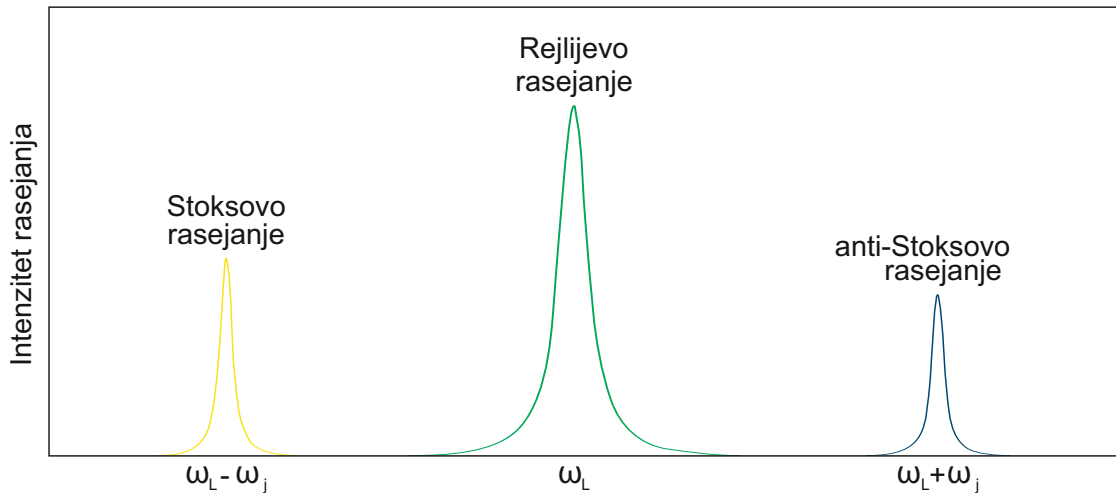
$$\cos a \cos b = \frac{\cos(a+b) + \cos(a-b)}{2}, \quad (2.6)$$

u (2.4), dobijeni izraz za indukovani dipolni moment konačno postaje [47]

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\omega_0 t \quad (2.7)$$

$$+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 [\cos\{2\pi(\omega_0 + \omega_m)t\} + \cos\{2\pi(\omega_0 - \omega_m)t\}]. \quad (2.8)$$

U poslednjem izrazu lako se razlikuju tri različite komponente indukovanog dipolnog momenta. Prvi član, u kom učestanost rasejanog talasa odgovara učestanosti upadnog ( $\omega_0$ ), predstavlja elastično rasejanje svetlosti (Rejlijevo rasejanje) [47]. Preostala dva člana, u kojima se učestanost rasejanog talasa razlikuje od učestanosti upadnog, odgovaraju neelastičnom, odnosno, Ramanovom rasejanju svetlosti. U zavisnosti od učestanosti rasejane svetlosti ovi procesi nazivaju se anti-Stoksovo ( $\omega_0 + \omega_m$ ) i Stoksovo ( $\omega_0 - \omega_m$ ) Ramanovo rasejanje [47]. Na osnovu (2.8) lako se zaključuje da je vibracija Raman aktivna ukoliko izaziva promenu polarizabilnosti molekula  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} \neq 0$ .



Slika 2.1: Odnos intenziteta rasejanja u Rejljevom, Stoksovom i anti-Stoksovom procesu rasejanja.

Ovim je demonstrirano da klasičan pristup tačno predviđa pojavu i daje uvid u mehanizme Rejljevog i Ramanovog rasejanja, međutim, nije dovoljan za potpuno razumevanje Ramanovog rasejanja. Jedno od značajnijih pitanja na koje osnovna klasična teorija daje

pogrešan odgovor jeste odnos intenziteta Stoksovih i anti-Stoksovih linija. Naime, na osnovu klasične teorije predviđeno je da odnos intenziteta bude proporcionalan odnosu četvrtog stepena njihovih učestanosti [55]:

$$\frac{I_{Stoks}}{I_{anti-Stoks}} = \frac{(\omega_0 - \omega_m)^4}{(\omega_0 + \omega_m)^4}, \quad (2.9)$$

odnosno, anti-Stoksove linije jačih intenziteta, što je u suprotnosti sa eksperimentom [Slika 2.1].

Dodatno, zbog neuzimanja u obzir konačnog vreme života kvazičestica pretpostavlja beskonačno uske spektralne linije, oblika  $\delta$ -funkcije. Neslaganje između eksperimenta i teorije uspešno je otklonjeno u kvantnoj teoriji Ramanovog rasejanja, koja će biti predstavljena u poglavlju 2.2.2.

Kako bi se opisao proces rasejanja u kristalima neophodno je uzeti u obzir da se kristali sastoje od atoma, koji vrše neprestane vibracije oko svojih ravnotežnih položaja, te je njihov pomeraj ograničen simetrijskom vezom samih atoma i opisuje se generalisanim koordinatama vibracije. Broj normalnih vibracija zavisi od broja atoma u primitivnoj ćeliji kristala  $N$  i računa se kao  $3N-3$ . U zavisnosti od simetrije kristala normalne vibracije mogu biti infracrveno i/ili Raman aktivne ili optički neaktivne. Ukoliko upadno zračenje dovodi do promene susceptibilnosti govori se o Raman aktivnim vibracijama, ukoliko dovodi do promene dielektrične propustljivosti vibracije su infracrveno aktivne [54]. U tom smislu analizu započinjemo isto kao i na početku ovog poglavlja, s tim što polarizabilnost molekula zamenjujemo tenzorom susceptibilnosti kristala  $\chi_{j,l}$  i razvijamo ga u Tejlorov red po generisanim koordinatama [53, 54]

$$\chi_{j,l} = (\chi_{j,l})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{j,l}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \sum_{k,m} \left( \frac{\partial^2 \chi_{j,l}}{\partial q_k \partial q_m} \right)_0 q_k q_m + \dots \quad (2.10)$$

pri čemu  $k$  uzima uzima sve vrednosti unutar skupa  $3N-3$ , a  $j$  i  $l$  vrednosti od 1 do 3. Analogno modelu dvoatomskog molekula, vibracija je Raman aktivna samo ukoliko je ispunjen uslov  $\left( \frac{\partial \chi_{j,l}}{\partial q_k} \right) \neq 0$ . Veličina koja se u izrazu (2.10) sumira po  $k$  naziva se Ramanov tenzor i u stručnoj literaturi se najčešće susreće kao  $(\chi_{jl})_k$ . Lako je pokazivo da je intenzitet rasejane svetlosti u kristalu proporcionalan sa [56, 57]

$$I \propto |\mathbf{e}_S \cdot R \cdot \mathbf{e}_L|^2, \quad (2.11)$$

gde su  $\mathbf{e}_S$  i  $\mathbf{e}_L$  jedinični vektori polarizacije rasejanog i upadnog zračenja, a  $R$  Ramanov tenzor. Upadni foton dovodi do Ramanovog rasejanja u kristalnoj rešetki samo ukoliko je ispunjen uslov

$$|\mathbf{e}_S \cdot R \cdot \mathbf{e}_L|^2 \neq 0, \quad (2.12)$$

Prethodna relacija predstavlja selekciona pravila za Ramanovo rasejanje i ukazuje na to da Ramanova aktivnost zavisi od nenultog karaktera Ramanovog tenzora i geometrije u

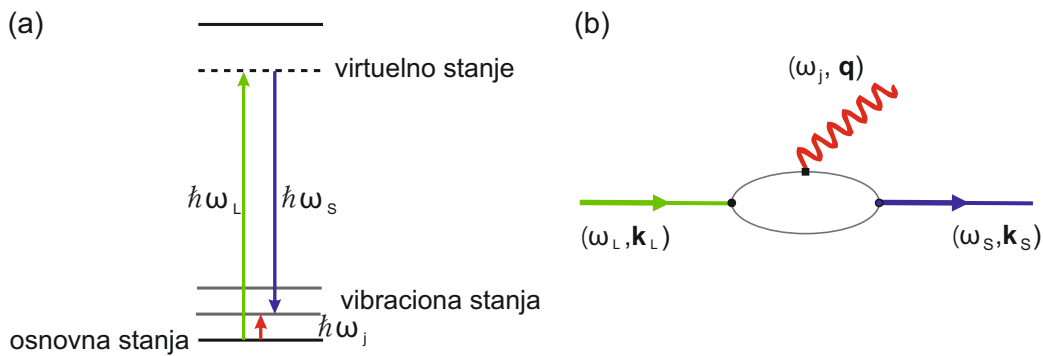
kojoj se izvodi eksperiment.

## 2.2.2 Kvantno-mehanička teorija Ramanovog rasejanja

U kvantnoj teoriji Rejljevo i Ramanovo rasejanje svetlosti opisuju se u vidu elastičnih i neelastičnih sudara fotona i kristala. Kao i u slučaju klasične teorije, neelastični sudari odgovaraju Stoksovom ili anti-Stoksovom procesu. Fotoni koji učestvuju u Stoksovom procesu gube, a fotoni koji učestvuju u anti-Stoksovom procesu primaju jedan, ili više od jednog, kvant vibracione energije. Pretpostavimo da u sudaru učestvuje samo jedan kvant vibracione energije – fonon, te da govorimo o rasejanju prvog reda, i neka kao ekscitacioni izvor koristimo izvor svetlosti učestanosti  $\omega_L$  i talasnog vektora  $\mathbf{k}_L$ . Da bi takav upadni foton učestvovao u procesu sa fononom  $(\omega_j, \mathbf{q})$  pri čemu se kao rezultat izrači izlazni foton  $(\omega_S, \mathbf{k}_S)$ , moraju da budu ispunjeni sledeći zakoni održanja energije i kristalnog impulsa

$$\omega_L = \omega_S \pm \omega_j(\mathbf{q}), \mathbf{k}_L = \mathbf{k}_S \pm \mathbf{q}, \quad (2.13)$$

pri čemu znak  $+$  ( $-$ ) odgovara Stoksovom (anti-Stoksovom) procesu. Dodatno, pozitivan i negativan znak u jednačinama redom ukazuju na kreaciju, odnosno anihilaciju fonona [55]. Šematski prikazi elektronskih procesa u Stoksovom i anti-Stoksovom rasejanju prvog reda, kao i odgovarajući Fajnmanovi dijagrami ova dva procesa prikazani su na slikama 2.2 i 2.3, redom. S obzirom na to da je  $\omega_j$  zanemarljivo malo u odnosu na  $\omega_L$ , iz (2.13) sledi da je  $\omega_L \approx \omega_S$ .

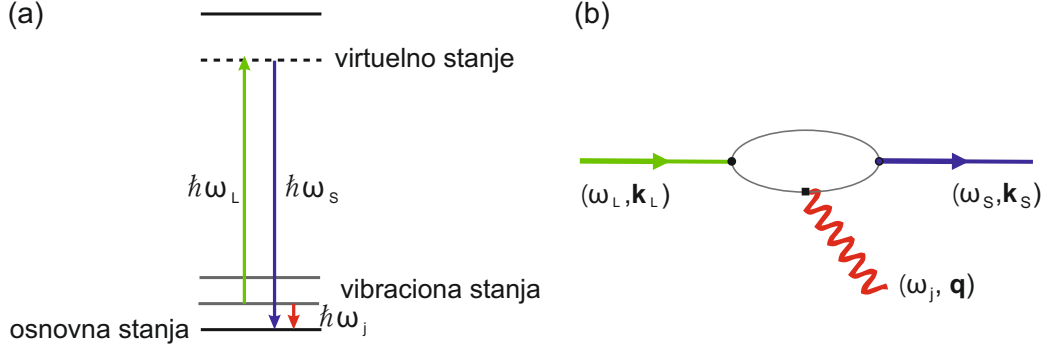


Slika 2.2: (a) Šematski prikaz elektronskih prelaza kod Stoksovog Ramanovog rasejanja prvog reda. (b) Fajnmanov dijagram Stoksovog Ramanovog procesa.

Pozivajući se na poznate relacije iz talasne optike ( $\lambda = \frac{c}{\nu}$ ,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $\omega = 2\pi\nu$ ) i vodeći računa o tome da su  $\mathbf{k}_L$  i  $\mathbf{k}_S$  unutar kristala, talasne brojeve možemo da izrazimo preko učestanosti u sledećem obliku:

$$k_L = n(\omega_{L,S}) \frac{\omega_{L,S}}{c}. \quad (2.14)$$





Slika 2.3: (a) Šematski prikaz elektronskih prelaza kod anti-Stoksovog Ramanovog rasejanja prvog reda. (b) Fajmmanov dijagram anti-Stoksovog Ramanovog procesa.

gde je  $n(\omega_{L,S})$  indeks prelamanja. Kako je  $\omega_L \approx \omega_S$ , zaključujemo da ista relacija važi i za talasne brojeve upadnog i rasejanog zračenja –  $k_L \approx k_S$  [53].

Uzevši u obzir da su talasne dužine upadnog i rasejanog fotona,  $\lambda_L$  i  $\lambda_S$ , mnogo veće od parametra kristalne rešetke  $a$ , dolazimo do zaključujemo da je  $k_{L,S} \ll \pi/a$ , pri čemu je  $\pi/a$  intenziteta talasnog vektora fonona na ivici prve Brillouenove zone. Pozivajući se na zakon održanja kristalnog impulsa (2.13) dolazimo do uslova koji važi za fonone koji učestvuju u Ramanov procesu prvog reda –  $q \ll \pi/a$  [55]. Dakle, da bi fonon učestvovao u Ramanovom rasejanju prvog reda mora da ispunjava uslov  $\mathbf{q} \cong 0$ . Ova j uslov je ispunjen samo za ekscitacije iz  $\Gamma$ -tačke Brillouenove zone [53, 55].

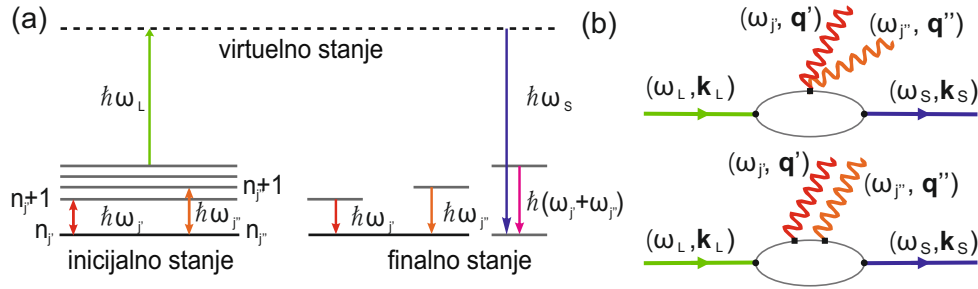
Sumirano, Rejljevo rasejanje je proces koji ne izaziva promenu energije sredine o koju se upadni foton rasejava, samim tim rasejani foton nosi istu energiju kao i upadni. U slučaju Ramanovog rasejanja dolazi do interakcije sredine sa rasejanim fotonom pri čemu se razlikuju Stoksov i anti-Stoksov proces.

Proces u kom dolazi do apsorpcije energije, praćeno ekscitacijom sistema u virtuelno stanje, a zatim prelazom u prvo pobuđeno stanje, koji rezultira emitovanjem fotona energije manje od upadnog naziva se Stoksov. Ukoliko foton interaguje sa sistemom koji je već bio u pobuđenom vibracionom stanju, nakon čega se sistem vrati u osnovno stanje praćeno emisijom fotona energije veće od energije upadnog, govorimo o anti-Stoksovom procesu. S obzirom na to da je naseljenost osnovnog vibracionog nivoa daleko veća nego bilo kog pobuđenog vibracionog nivoa, na osnovu ove uprošćene analize lako se da zaključiti da je Stoksov proces verovatniji od anti-Stoksovog [55]. Kako odnos intenzitet Stoksove i anti-Stoksove linije zavisi od odnosa naseljenosti vibracionih nivoa, koji je u Boze-Ajnštajnovoj statistici proporcionalan  $e^{\hbar\omega_s/k_bT}$ , on mora biti proporcionalan izrazu

$$\frac{I_{Stoks}}{I_{anit-Stoks}} \propto \frac{(\omega_L - \omega_s)^4}{(\omega_L + \omega_s)^4} e^{\hbar\omega_s/k_bT}, \quad (2.15)$$

koji je mnogo veći od jedinice [55]. Ovakav rezultat dobar je pokazatelj da kvantna teorija uspešno rešava ograničenja klasičnog pristupa.

Kada govorimo o procesima rasejanja drugog reda govorimo o procesu u kome upadni



Slika 2.4: (a) Šematski prikaz elektronskih prelaza u anti-Stoksovom Ramanovom rasejanju drugog reda. (b) Fajnmanovi dijagrami procesa neelastičnog rasejanja drugog reda.

foton dovodi do pobuđivanja kristala iz početnog vibracionog i elektronskog stanja u virtuelno stanje, nakon čega se sistem vraća u novo stanje. To novo stanje se od početnog razlikuje za dva vibraciona kvanta. Ovaj proces nije rezervisan samo za optičke fonone, već može uključivati i akustičke fonone ili čak kombinaciju optičkih i akustičkih fonona. U Ramanovom rasejanju drugog reda učestvuju samo optički fononi. Kako zakoni održanja energije i kristalnog impulsa za Ramanove procese drugog reda imaju oblik:

$$\omega_L = \omega_S \pm \omega_{j'}(\mathbf{q}') \pm \omega_{j''}(\mathbf{q}'') , \mathbf{k}_L = \mathbf{k}_S \pm \mathbf{q}' \pm \mathbf{q}'' , \quad (2.16)$$

ovi procesi nisu dozvoljeni samo za fonone iz centra Brillouene zone, već i za fonone iz cele Brillouene zone [55]. Elektronski prelazi u anti-Stoksovom rasejanju drugog reda predstavljena su na slici 2.4. Na istoj slici su prikazani i Fajnmanovi dijagrami dva najčešća tipa Ramanovog rasejanja drugog reda.

### 2.2.3 Efikasnost Ramanovog rasejanja

Veličina koje se koristi za kategorizaciju procesa Ramanovog rasejanja naziva se presek rasejanja. Makroskopski, presek Ramanovog rasejanja predstavlja odnos snage rasejanje svetlosti, koja se rasejava sa učestanošću  $(\omega_S, \omega_S + d\omega_S)$ , i snage upadne svetlosti, po jedinici dužine  $L$  i jediničnom prostornom uglu  $d\Omega_S$  [58, 59]. U klasičnoj teoriji diferencijalni presek rasejanja ima oblik:

$$\frac{d^2 S}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{dP}{P_L} \frac{1}{L} \frac{1}{d\omega_S d\Omega_S} . \quad (2.17)$$

Ukoliko proces Ramanovog rasejanja posmatramo mikroskopski, govorimo o procesu u kom se foton talasnog vektor  $\mathbf{k}_L$  rasejava o kristal i napušta ga s talasnim vektorom  $\mathbf{k}_S$ , pri čemu sistem prelazi iz osnovnog stanja  $|I\rangle$  u finalno stanje  $|F\rangle$ , menjajući svoje

vibraciono stanje. Broj tako rasejanih fotona po jedinici dužine dat je formulom [59]:

$$dN_S = \frac{1}{u_l} \sum_{F_f} P_{FI} \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\mathbf{k}_S, \quad (2.18)$$

$$d^3\mathbf{k}_S = \left(\frac{n_S}{c}\right)^3 \omega_S^2 d\Omega_S d\omega_S, \quad (2.19)$$

gde je  $u_L$  brzina upadnog fotona, a  $P_{FI}$  verovatnoća prelaza po jedinici vremena.

Jednačinu (2.18) možemo da predstavimo kroz odnos energije rasejanih i upadnih fotona ( $dS = \frac{\hbar\omega_S}{\hbar\omega_L} dN_S$ ) na sledeći način

$$\frac{d^2S}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega_S^3}{\omega_L} \frac{n_L n_S^3}{c^4} \sum_{F_f} P_{FI}. \quad (2.20)$$

Koristeći Fermijevo zlatno pravilo za izračunavanje verovatnoće procesa Ramanovog rasejanja [58], i zamenom u jednačinu (2.20) dobijamo finalni izraz za presek Ramanovog procesa rasejanja [59]:

$$\frac{d^2S}{d\Omega_S} = \frac{V}{(\hbar\omega_L)^2} \frac{\omega_L \omega_S^3}{(2\pi)^2} \frac{n_L n_S^3}{c^4} \sum_{F_f} |W_{FI}|^2, \quad (2.21)$$

gde je  $W_{FI}$  amplituda verovatnoće prelaza iz stanja  $|I\rangle$  u finalno stanje  $|F\rangle$ .

## 2.2.4 Svojstvena energija fonona

U klasičnoj teoriji Ramanovog rasejanja kristal se opisuje modelom atoma međusobno povezanih elastičnim oprugama. U ovakvom sistemu vibracije kristalne rešetke opisuju se modelom harmonijskog oscilatora. Dielektrična propustljivost ovakvog sistema data je sledećim izrazom:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_{vib}, \quad (2.22)$$

gde  $\varepsilon_\infty$  predstavlja doprinose procesa koji se odvijaju na učestanostima višim od učestano-  
sti vibracija rešetke, ali nižim od učestano-  
sti rezonantnih procesa. Kako je kvant vibracije  
rešetke fonon, drugi sabirak u (2.17) naziva se fononski doprinos [53]. Ovakav pristup  
prilično dobro aproksimira fonone u izotropnom kristalu, gde su zanemareni ograničeno  
vreme života fonona i njihova međusobna interakcija. Međutim, kako bismo opisali tem-  
peratursku zavisnost učestano-  
sti i vremena života fonona u realnim kristalima, u analizu  
moramo da uključimo i anharmonijske doprinose. Realni kristali nisu harmonijski te kao  
popravku razmatramo i sudare između samih fonona. Ovi sudari dovode do promena  
učestano-  
sti fonona koji u njima učestvuju, što za posledicu ima ograničeno vreme njihovih  
života. Ova interakcija naziva se *fonon-fonon* interakcija i opisuje se svojstvenom energi-

jom fonona [53, 60, 61]:

$$\Sigma_i(T) = \Delta_i(T) + i\Gamma_i(T) , \quad (2.23)$$

gde realni deo odgovara promeni učestanosti usled anharmoničnosti, a imaginarni deo odgovara širini moda, koja je obrnuto srazmerna vremenu života fonona. Obe ove veličine imaju temperatursku zavisnost koja se u Ramanovom eksperimentu manifestuje kroz pomeraj moda ka nižim energijama, odnosno širenje moda, sa porastom temperature.

Širina fononskog moda učestanosti  $\omega$  i talasnog vektora  $\mathbf{q}$  može da se predstavi u vidu perturbacionog razvoja ukupne energije kao [60]:

$$\begin{aligned} \Gamma_j(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\pi}{2\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, j_1, j_2} \left| \frac{\partial^3 E_{tot}}{\partial \mathbf{e}(\mathbf{q}, j) \partial \mathbf{e}(\mathbf{q}_1, j_1) \partial \mathbf{e}(\mathbf{q}_2, j_2)} \right|^2 \Delta(-\mathbf{q} + \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \times \\ \{ [n(\mathbf{q}_1, j_1) + n(\mathbf{q}_2, j_2) + 1] \delta(\omega - \omega_{j_1}(\mathbf{q}_1) - \omega_{j_2}(\mathbf{q}_2)) + \\ 2[n(\mathbf{q}_1, j_1) - n(\mathbf{q}_2, j_2)] \delta(\omega + \omega_{j_1}(\mathbf{q}_1) - \omega_{j_2}(\mathbf{q}_2)) \} , \end{aligned} \quad (2.24)$$

gde je  $\omega$  učestanost,  $\mathbf{q}$  talasni vektor  $j$ -tog fonona, a  $\mathbf{e}$  jedinični vektor koji određuje amplitudu odgovarajućeg moda. Funkcija  $\Delta(\mathbf{q})$  je različita od nule samo ukoliko je vektor  $\mathbf{q}$  vektor recipročne rešetke, dok član  $n(\mathbf{q}, j)$  predstavlja Boze-Ajnštajnov okupacioni faktor  $j$ -tog fonona dat izrazom:

$$n(T, \omega_j) = e^{\hbar\omega_j/k_bT} - 1 . \quad (2.25)$$

Prvi član unutar vitičaste zagrade u izrazu (2.24) odgovara procesu raspada fonona na dva fonona niže energije (*down-conversion*), a drugi opisuje procese sudara neravnotežnih fonona sa termalnim fononima pri čemu dolazi do kreacije novog fonona (*up-conversion*) [60].

Realni deo svojstvene energije fonona može se rastaviti na tri člana – prvi član  $\Delta_1^{(0)}$  predstavlja promene učestanosti usled termalnog širenja kristalne rešetke, dok druga dva člana potiču od fonon-fonon interakcije [53, 60, 62, 63, 64]:

$$\Delta_j(\omega) = \Delta_j^{(0)} + \Delta_j^{(3)}(\omega) + \Delta_j^{(4)} . \quad (2.26)$$

Kao i u slučaju širine fononskog moda, doprinosi fononske interakcije posledica su *down-conversion* ili *up-conversion* procesa. Ovi procesi se još nazivaju trofononski procesi i predstavljeni su članom  $\Delta_j^{(3)}(\omega)$ . Doprinosi četvorofononskih procesa dati su članom  $\Delta_j^{(4)}$  [65]. Ovi članovi analitički su dati kao:

$$\Delta_j^{(0)}(\omega) = \omega_j [e^{-3\gamma_j \int_0^T \alpha(T') dT'} - 1] , \quad (2.27)$$

$$\Delta_j^{(3)}(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \Gamma_j(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' , \quad (2.28)$$

$$\Delta_j^{(4)} = \frac{12}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}_1, j_1} \frac{\partial^4 E_{tot}}{\partial \mathbf{e}(\mathbf{q}, j) \partial \mathbf{e}(-\mathbf{q}, j) \partial \mathbf{e}(\mathbf{q}_1, j_1) \partial \mathbf{e}(\mathbf{q}_2, j_2)} [2n(\mathbf{q}_1, j_1) + 1], \quad (2.29)$$

gde su  $\gamma_j$ ,  $\alpha(T)$  i  $P$  redom Grinajzenov (*Grüneisen*) parametar datog moda, koeficijent zapreminskog širenja i Košijeva glavna vrednost integrala [60, 66].

Ukoliko u razmatranje uzmemo samo optičke fonone u  $\Gamma$ -tački Briluenove zone koji se raspadaju na dva akustička fonona čije učestanosti zadovoljavaju relaciju  $\omega_{ph} = \omega_1(\mathbf{q}, j_1) + \omega_2(-\mathbf{q}, j_2)$ , i ako je ispunjena Klemensova pretpostavka da se optički fononi raspadaju na akustičke fonone iste učestanosti, koji pripadaju istim granama [67], tada izrazi za promenu širine i učestanost fononskog moda imaju oblik [62]:

$$\Gamma_{ph,i}(T) = \Gamma_i(0) \left( 1 + \frac{2\lambda_{p-p,i}}{e^{\hbar\omega_i(0)/2k_bT} - 1} \right), \quad (2.30)$$

$$\omega_{ph,i}(T) = \omega_i(0) + \omega_i(0) \left( e^{-3\gamma_i \int_0^T \alpha(T') dT'} - 1 \right) - C_i \left( 1 + \frac{4\lambda_{p-p,i}}{e^{\hbar\omega_i(0)/2k_bT} - 1} \right). \quad (2.31)$$

U gornjim izrazima  $\Gamma_i(0)$  i  $\omega_i(0)$  su položaji  $i$ -te Ramanove linije kada temperatura teži 0, a  $\lambda_{p-p,i}$  jačina fonon-fonon sparivanja. Konstanta  $C_i$  zadovoljava relaciju  $C_i = \Gamma_i(0)^2 / 2\omega_i(0)$  [62].

## 2.2.5 Profili spektralnih linija

Jedan od početnih i najbitnijih koraka za uspešno tumačenje Ramanovih spektra jeste utvđivanje profila spektralnih linija. Da bismo razumeli koji se sve oblici linija javljaju u spektrima krenućemo od jednostavne slike prostiranja elektromagnetnog zračenja kao prigušenog harmonijskog oscilatora. U takvoj slici zračenje vremenski zavisnog električnog polja dato je sledećom diferencijalnom jednačinom:

$$\ddot{E} + \gamma \dot{E} + \omega_0^2 E = 0, \quad (2.32)$$

gde je  $\gamma$  konstantna prigušenja, a  $\omega_0$  učestanost oscilatora bez prigušenja. Svojtvene vrednosti jednačine (2.32) su takve da je opšte kompleksno rešenje dato u obliku linearne kombinacije  $e^{\alpha t}$  sa kompleksnim koeficijentima [54]:

$$\alpha_{1,2} = -\frac{\gamma}{2} \pm i \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}}. \quad (2.33)$$

Kako nas zanima samo realni deo električnog polja, uzimamo sledeće rešenje diferencijalne jednačine (2.32)

$$E(t) = C_1 e^{-\gamma t/2} \cos \omega t + C_2 e^{-\gamma t/2} \sin \omega t, \quad (2.34)$$

gde je  $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2/4}$ . Da bi oscilovanje imalo prigušen karakter mora biti ispunjen uslov  $\gamma/2 < \omega_0$ . Koeficijenti  $C_{1,2}$  vode računa o tome da su ispunjeni granični uslovi.

Ukoliko posmatramo maksimalno električno polje, čiji je izvod po vremenu u trenutku  $t = 0$  jednak nuli, rešenje jednačine (2.32) takvog polja biće:

$$E(t) = E_0 e^{-\gamma t/2} (\cos \omega t + \frac{\gamma}{2\omega} \sin \omega t) . \quad (2.35)$$

Kako su u eksperimentu vreme i učestanost uvek pozitivne vrednosti, gornju jednačinu možemo svesti na nešto jednostavniji oblik (2.36), koji iako ne predstavlja generalno rešenje jednačine (2.32), predstavlja dovoljno dobru matematičku osnovu za opisivanje energetskog spektra prigušenog oscilatora [54]:

$$E(t) = E_0 e^{-\gamma t/2} \cos \omega t . \quad (2.36)$$

Da bismo dobili spektar vremenski zavisne funkcije  $E(t)$  neophodno je primeniti Furijeovu transformaciju. Međutim, s obzirom da funkcija  $E(t)$  trpi nagli skok za  $t = 0$ , Furije transform ovakve funkcije bio bi izuzetno komplikovan, s toga se ona predstavlja u sledećem kompleksnom obliku [54]:

$$E(t) = E_0 e^{-\gamma t/2} e^{i\omega t} . \quad (2.37)$$

Primenom Furije transformacije na (2.37) dobijamo izraz za energetski spektar prigušenog oscilatora:

$$E(f) = \int_0^\infty E_0 e^{-\gamma t/2} e^{i\omega_0 t} e^{-i2\pi f t} dt = \frac{E_0}{\gamma/2 + i2\pi(f - f_0)} , \quad (2.38)$$

gde je  $\omega_0$  učestanost prigušenih oscilacija.

Kada govorimo o eksperimentu govorimo o veličini koja je data kao kvadrat amplitude energetskog spektra, i koja se naziva intenzitet spektralnog zračenja. U slučaju zračenja prigušenog oscilatora ova veličina ima oblik [54]:

$$S(\omega) = E(\omega) E^*(\omega) = \frac{E_0^2}{(\gamma/2)^2 + (\omega - \omega_0)^2} . \quad (2.39)$$

Ovakav oblik intenziteta spektralnog zračenja naziva se Lorencov profil spektralne linije (*Lorentzian*). Širina linije koja se opisuje Lorencovim profilom zavisi od parametra  $\gamma$ , koji je obrnuto srazmeran vremenu života oscilacije  $\tau$ . Kako se ovaj oblik linije vezuje za osnovne procese emisije i apsorpcije, poznat je i pod nazivom prirodni oblik linije. U  $\omega$  prostoru, normiran na jedinicu površine, dat je kao [54]:

$$I_L(\omega - \omega_0) = \frac{\gamma/2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} . \quad (2.40)$$

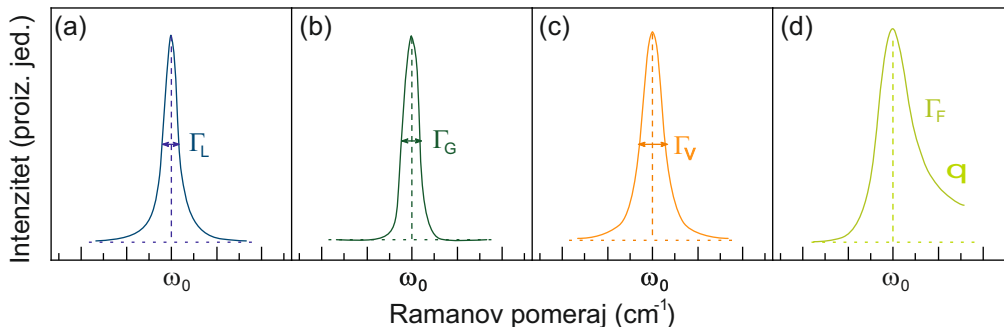
Lorencov profil nije jedini koji se koristi za opisivanje spektralnih linija u eksperimentima. U slučaju kada energija svih emitujućih oscilatora nije jednaka, već je njihova

energija statistički raspoređena, u spektrima se javljaju linije koje se opisuju Gausovim profilom. U kristalima one su najčešće posledica perturbacija elektronskih nivoa elektrona izazvanih defektima rešetke [54]. Analitički oblik Gausove linije je:

$$I_G(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}}, \quad \sigma^2 = \frac{\gamma^2}{8 \ln 2}, \quad (2.41)$$

gde je  $\gamma$  poluširina linije, a  $\sigma^2$  disperzija Gausove raspodele.

Spektralne linije koje se dobijaju u eksperimentima ne moraju nužno da budu istog profila kao i linije izvora zračenja. Ovo odstupanje je najčešće posledica instrumentalnog širenja, koje se opisuje Gausovim profilom linije. U tom slučaju, eksperimentalna li-



Slika 2.5: Grafički prikaz (a) Lorencovog, (b) Gausovog, (c) Voitovog i (d) Fano profila spektralnih linija. Preuzeto iz [68]

nija opisuje se Voitovim profilom (*Voigtian*), koji predstavlja konvoluciju Lorencovog i Gausovog profila, i koji ne može biti predstavljen analitički. Poluširina Voitove linije približno je [54]:

$$\gamma = 0.5346\gamma_L + \sqrt{0.2153\gamma_L^2 + \gamma_G^2}. \quad (2.42)$$

Pored simetričnih linija koje se javljaju u spektrima, a koje se opisuju sa tri gore navedena profila, u ekpserimentu se neretko javljaju asimetrične spektralne linije. U slučaju kristala, one su najčešće posledica postojećih defekata u kristalnoj rešetlki ili sparivanja fonona sa kontinuumom [69]. Ovakav oblik linija opisuje se Fano profilima, čiji je najjednostavniji analitički oblik [70]:

$$I_F(\omega - \omega_0) = I_0 \frac{q + \bar{\epsilon}^2}{1 + \bar{\epsilon}^2}, \quad \bar{\epsilon} = \frac{2(\omega - \omega_0)}{\Gamma}. \quad (2.43)$$

U izrazu (2.43)  $\omega_0$  predstavlja učestanost fonona u odsustvu interakcije,  $\Gamma$  širinu na polovini makismalnog intenziteta,  $I_0$  amplitudu, a  $q$  Fano parametar. Fano parametar  $q$  obrnuto je srazmeran asimetriji linije, i ukoliko ima vrednost veću od 30 posmatrana linija smatra se simetričnom. S obzirom na to da širina linije i Fano parametar zavise od interakcije između fonona i kontinuumu, neretko se koriste kao stepen određivanja njene jačine.

Pomenuti profili spektralnih linija grafički su predstavljeni na slici 2.5.

## 2.3 Elektronsko Ramanovo rasejanje

Do ovog trenutka razmatrano je isključivo Ramanovo rasejanje u kom učestvuju fononi. Međutim, Ramanovo rasejanje nije ograničeno samo na fonone, već u njemu mogu učestvovati i razne druge kvazi-čestice poput plazmona ili slobodni elektronski gas. U ovom potpoglavlju biće objašnjeni osnovni teorijski koncepti elektronskog Ramanovog rasejanja neophodni i dovoljni za razumevanje prezentovanih rezultata. Elektronsko Ramanovo rasejanje detaljno je objašnjeno u [71].

### 2.3.1 Osnovna teorija elektronskog Ramanovog rasejanja

Pod elektronskim Ramanovim rasejanjem podrazumevamo procese u kojima se eksitovani visokoenergetski elektron-šupljina par sparuje sa provodnim elektronima metala. Takav Ramanov spektar se sastoji od fononskih linija superponiranih na elektron-šupljina kontinuum. U Ramanovom eksperimentu se meri broj upadnih fotona, koji se u jedinici vremena, rasejava u prostornom uglu  $\Omega + d\Omega$ . Ovaj broj je direktno proporcionalan sa merom prelaza  $\mathcal{R}$  [72]:

$$\mathcal{R} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{i,f} e^{-\beta E_i} |M_{f,i}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\Omega), \quad (2.44)$$

gde je  $\mathcal{Z}$  particiona funkcija, a  $M_{f,i} = \langle f | M | i \rangle$  matrični element prelaza u kome je sadržana interakcija svetlosti sa uzorkom. Matrični element  $M_{f,i}$  određen je Hamiltonijanom elektrona spregnutih sa električnim poljem (2.45) u koji su uračunati doprinosi Kulonove interakcije, slobodnog elektromagnetnog polja, sparivanja elektronske struje sa pojedinačnim fotonima i sparivanje nalektrisanja elektrona sa dva fotona [73]. Poslednja tri člana u izrazu (2.45) doprinose matričnom elementu  $M_{f,i}$ .

$$\mathcal{H} = \mathcal{H} + H_{polje} + \frac{e}{2mc} \sum_i [\hat{p}_i \cdot \hat{A}(r_i) + \hat{A}(r_i) \cdot \hat{p}_i] + \frac{e}{2mc^2} \sum_i \hat{A}(r_i) \cdot \hat{A}(r_i). \quad (2.45)$$

Ukoliko svojstvena stanja Hamiltonijana  $\mathcal{H}$ ,  $|\alpha\rangle$ , imaju svojstvene vrednosti  $E_\alpha$ , onda je  $\mathcal{H}|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle$ , a izraz za matrični element zapisan u drugoj kvantizaciji [74]:

$$\begin{aligned} M_{f,i} = & \mathbf{e}_L \cdot \mathbf{e}_S \sum_{\alpha,\beta} \rho_{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) \langle f | \alpha^\dagger | i \rangle + \frac{1}{m} \sum_{\nu} \sum_{\alpha,\alpha',\beta,\beta'} p_{\alpha,\alpha'}(\mathbf{q}_S) p_{\beta,\beta'}(\mathbf{q}_L) \\ & \times \left( \frac{\langle F | c_\alpha^\dagger c_{\alpha'} | \nu \rangle \langle \nu | c_\beta^\dagger c_{\beta'} | i \rangle}{E_i - E_\nu + \hbar\omega_L} + \frac{\langle F | c_\beta^\dagger c_{\beta'} | \nu \rangle \langle \nu | c_\alpha^\dagger c_{\alpha'} | i \rangle}{E_i - E_\nu - \hbar\omega_S} \right), \end{aligned} \quad (2.46)$$



gde su matrični elementi jednočestične gustine stanja i gustine impulsa koja uključuju stanja  $\alpha$  i  $\beta$ , redom [74]:

$$\rho_{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) = \int d^3r \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \varphi_{\beta}(\mathbf{r}) = \langle \alpha | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \beta \rangle , \quad (2.47)$$

$$p_{\alpha,\beta}(\mathbf{q}_{L,S}) = \langle \alpha | \mathbf{p} e_{L,S}^{\pm i\mathbf{q}_{L,S}\cdot\mathbf{r}} | \beta \rangle . \quad (2.48)$$

$|i\rangle$ ,  $|\nu\rangle$  i  $|f\rangle$  u izrazima (2.47) i (2.48) predstavljaju početno, srednje i krajnje stanje kojima, redom, odgovaraju energije  $E_i$ ,  $E_{\nu}$  i  $E_f$ .

Prvi član u izrazu (2.46) potiče od dvofononskog rasejanja, a ostali od rasejanja pojedinačnog fotona. Izračunavanje ovako datog matričnog elementa je izuzetno kompleksan proces koji može da se uprosti ukoliko se prepostavi da se višečestična međustanja razlikuju od krajnjeg i početnog samo po ekscitacijama pojedinačnih elektrona [72]. Sa ovom pretpostavkom izraz (2.46) dobija oblik:

$$M_{f,i} = \sum_{\alpha,\beta} \gamma_{\alpha,\beta} \langle f | c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} | i \rangle , \quad (2.49)$$

$$\gamma_{\alpha,\beta} = \rho_{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) \mathbf{e}_L \cdot \mathbf{e}_S + \frac{1}{m} \sum_{\beta'} \left( \frac{p_{\alpha,\beta'}^S p_{\beta',\beta}^L}{E_{\beta} - E_{\beta'} + \hbar\omega_L} + \frac{p_{\alpha,\beta'}^L p_{\beta',\beta}^S}{E_{\beta} - E_{\beta'} - \hbar\omega_L} \right) .$$

Iz prethodnog izraza moguće je odrediti amplitudu rasejanja (*Raman vertekse*) u zavisnosti od vektora polarizacije upadnih i rasejanih fonona [72]:

$$\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{q}} = \sum_{\alpha,\beta} e_L^{\alpha} \gamma_{\alpha,\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) e_S^{\beta} . \quad (2.50)$$

### 2.3.2 Efikasnost elektronskog Ramanovog rasejanja

Neka elektron, koji se nalazi na položaju  $\mathbf{r}$ , interaguje sa poljem zračenja, čiji je vektorski potencijal  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ . Hamiltonijan takve interakcije ima oblik:

$$\mathcal{H} = e^2 \frac{|A|^2}{2mc^2} + \frac{1}{2} e \frac{(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A})}{mc} + \frac{1}{2} e \frac{(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})}{mc} . \quad (2.51)$$

Ako vektorske potencijale upadnih i rasejanih fotona predstavimo kao  $A_{L,S} \mathbf{e}_{L,S} e^{i(\mathbf{k}_L, \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} - \omega_L, S)}$  + Hermitski konjugat (H.K.), izraz (2.51) može da se zapiše u sledećem obliku:

$$\mathcal{H} = r_0 (\mathbf{e}_L \cdot \mathbf{e}_S) A_L A_S^{\dagger} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{p} - \omega t)} + \text{H.K} , \quad (2.52)$$

gde je  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S$ ,  $\omega = \omega_L - \omega_S$ , a  $r_0 = e^2/mc^2 = 2.83 \cdot 10^{-13}$  cm poluprečnik elektrona [71].

Ako početno i krajnje stanje elektrona označimo sa  $|i\rangle$  i  $|f\rangle$ , nakon primene perturbacione teorije i Fermijevog zlatnog pravila, diferencijalni presek rasejanja elektrona je

$$\frac{d^2S}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{\omega_S}{\omega_L}\right)^2 r_0^2 (\mathbf{e}_L \cdot \mathbf{e}_S)^2 \sum_f |\langle f | e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{p})} | i \rangle|^2 \cdot \delta(\omega - \omega_f + \omega_i) . \quad (2.53)$$

Diferencijalni presek rasejanja fotona dobijamo kada izraz (2.53) pomnožimo sa  $\omega_L/\omega_S$ . Kada u procesu rasejanja učestvuje skup elektrona, a ne samo jedan elektron, član  $e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}$  menjamo operatorom

$$\rho_{\mathbf{q}} = \sum_j e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)} = \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}+\mathbf{q}}^\dagger C_{\mathbf{K}} , \quad (2.54)$$

gde su  $C_{\mathbf{K}+\mathbf{q}}^\dagger$  i  $C_{\mathbf{K}}$  operatori kreacije i anihilacije [71]. Uvodeći ovu smenu u (2.52), izraz za Hamiltonijan postaje:

$$\mathcal{H} = r_0 (\mathbf{e}_L \cdot \mathbf{e}_S) A_L A_S^\dagger e^{-i\omega t} \rho_{\mathbf{q}} + \text{H.K.} . \quad (2.55)$$

Nakon primene zlatnog pravila dolazimo do konačnog izraza za efikasnost elektronskog Ramanovog rasejanja za  $n$  elektrona po jedinici zapremine [71]:

$$\frac{d^2R}{d\omega d\Omega} = n \frac{d^2S}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{\omega_S}{\omega_L}\right)^2 r_0^2 (\mathbf{e}_L \cdot \mathbf{e}_S)^2 S(\mathbf{q}, \omega) , \quad (2.56)$$

$$S(\mathbf{q}, \omega) = S r_i \left[ \sum_f |\langle f | \rho_{\mathbf{q}} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \right] . \quad (2.57)$$

gde je  $S(\mathbf{q}, \omega)$  dinamički strukturni faktor koji predstavlja osobinu elektronskog sistema u odsustvu perturbacije  $\mathcal{H}$ , a  $S r_i$  predstavlja usrednjavanje po početnim stanjima  $|i\rangle$ .

Kako bez znanja tačnih stanja  $|i\rangle$  i  $|f\rangle$  iz (2.56) nije moguće izračunati presek rasejanja, koristi se aproksimacija nasumične faze (RPA) koja kaže da je  $S(\mathbf{q}, \omega)$  jednaka proizvodu  $(-\pi^{-1})$  i odgovoru sistema na spoljašnji vremensko zavisni potencijal,  $\bar{F}(\mathbf{q}, \omega)$  [71]. Kao posledica ovog odgovora, postoji nenulta indukovana gustina naelektrisanja za koju važi

$$\rho_{ind} = -e\varphi_{ext} \bar{F}(\mathbf{q}, \omega) . \quad (2.58)$$

Ukoliko zanemarimo sve doprinose Kulonove interakcije mnogoelektronskog sistema, koji su uračunati u  $\bar{F}$ , sem one između spoljašnjeg potencijala i  $\rho_{\mathbf{q}}$ , efikasnost rasejanja svetlosti će biti [71]:

$$\frac{d^2R}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{\omega_S}{\omega_L}\right)^2 (\mathbf{e}_L \cdot \mathbf{e}_S)^2 r_0^2 (1 + n_\omega) \hbar \pi^{-1} (-Im\{F\}) |\varepsilon|^{-2} , \quad (2.59)$$

$$\frac{d^2 R}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{\omega_S}{\omega_L}\right)^2 (\mathbf{e}_L \cdot \mathbf{e}_S)^2 r_0^2 (1 + n_\omega) \frac{\hbar q^2}{4\pi e^2} \text{Im}\left\{\frac{-1}{\varepsilon}\right\}, \quad (2.60)$$

gde je  $n_\omega = (e^{\hbar\omega/k_b T} - 1)^{-1}$ .

Ukoliko se  $\varepsilon$  modifikuje tako da uključi i ekraniranje slobodnih nosioca od strane virtuelnih unutarzonskih prelaza u kristalu, izraz za efikasnost elektronskog Ramanovog rasejanja (2.60) važi i za elektrone koji učestvuju u unutarzonskom rasejanju svetlosti. Amplituda ovakvog rasejanja je proporcionalna  $\omega_G - \omega_L$  i  $\omega_G + \omega_S$ , gde  $\hbar\omega_G$  odgovara energiji procepa unutarzonskog prelaza [71].

Kao što je o tome bilo reči, selekciona pravila za kvazičestice koje mogu da učestvuju u procesu Ramanovog rasejanja dobijaju se iz simetrije kristala, odnosno primenom teorije grupa na kristalnu strukturu uzorka. U slučaju elektronskog Ramanovog rasejanja, u kom upadno zračenje dovodi do modulacije gustine naelektrisanje u pravcu koji zavisi od vektora polarizacije upadnih i rasejanih fotona, selekciona pravila strogo zavise od geometrije rasejanja. Matrični element  $M_{f,i}$  možemo razviti po bazisnim funkcijama ireducibilnih reprezentacija tačkastih grupa simetrije kristala,  $\mu$ , tako da bude oblika:

$$M_{f,i}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \sum_{\mu} M_{\mu} \Phi_{\mu}. \quad (2.61)$$

Odabir skupa ireducibilnih reprezentacija, po kojima se sumira u prethodnom izrazu, vrši se na osnov geometrije rasejanja [72].

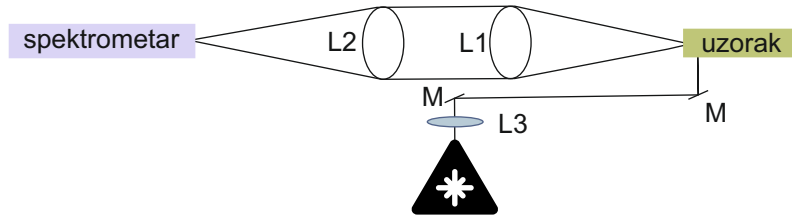
## 2.4 Ramanov eksperiment

S obzirom na to da Ramanov efekat daje izuzetno slab signal potrebno je odabrati optičku aparaturu specijalno dizajniranu za Ramanov eksperiment kako bi isti bio uspešan. U zavisnosti od merenog uzorka i željenih rezultata biraju se odgovarajući izvori zračenja, detektori, geometrije rasejanja, što nije jednostavan niti pravolinijski proces. Naime, ukoliko želimo da pojačamo Ramanovu osetljivost eksperimenta, a koja zavisi od četvrtog stepena učestanosti izvora zračenja, korišćemo UV ekscitacione izvore. Međutim, kako UV fotoni nose veliku energiju, postoji rizik od oštećenja uzorka. Zbog svega toga neophodno je dobro poznavanje sve dostupne aparature, kao i uticaj pojedinačnih elemenata eksperimentalne postavke na dobijeni spektar.

Za potrebe izrade ove doktorske disertacije korišćena su dva sistema za merenje Ramanovog rasejanja - Tri Vista 557 na Institutu za fiziku u Beogradu i sistem za elektronsko Ramanovo rasejanje na Valter Majsner institutu u Minhenu. Svi spektri koji će biti prezentovani, sem oni snimljeni na zapreminskim kristalima  $1T\text{-TaS}_2$ , dobijeni su na sistemu Tri Vista 557 na Institutu za fiziku u Beogradu.

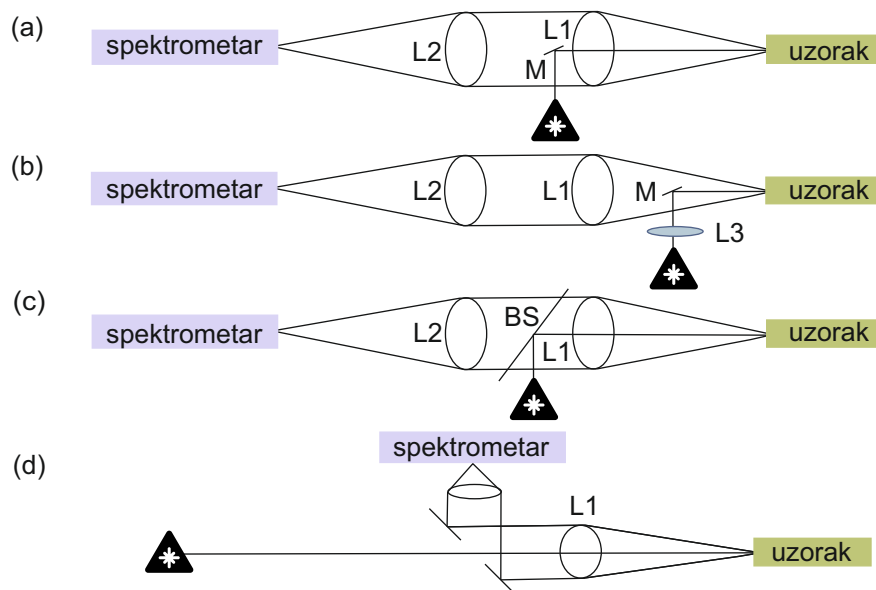
## 2.4.1 Geometrija rasejanja

Ramanova eksperimentalna postavka obično se sastoji od lasera, spektralnog analizatora (monohromator ili interferometar), optike za sakupljanje signala i detektora. Poslednje dve komponente biraju se u zavisnosti od talasne linije lasera, pri čemu je uloga optike za sakupljanje signala da sakupi što je moguće više ramanski rasejane svetlosti i usmeri je na spektralni analizator.



Slika 2.6: Geometrija rasejanja pod uglom od  $90^\circ$ .

Iako se ramanski rasejana svetlost rasejava u svim pravcima u eksperimentalnim postavkama su se izdvojile dve geometrije skupljanja rasejane svetlosti – pod uglom od  $90^\circ$  i pod uglom od  $180^\circ$ , tzv. geometrija rasejanja unazad (*backscattering*). Kod geometrije u kojoj se signal skuplja pod uglom od  $90^\circ$  [Slika 2.6] laserska svetlost dolazi do uzorka, rasejava se i pada na sočivo koje ima ulogu da je usmeri pod uglom od  $90^\circ$  na optički element za sakupljanje rasejane svetlosti. Kako se rasejana svetlost širi u obliku sfere, neophodno je korišćenje sočiva sa kratkim fokalnim dužinama.



Slika 2.7: Različite eksperimentalne postavke sa geometrijom rasejanja unazad.

U slučaju geometrije rasejanja unazad, u svim konfiguracijama, laserski snop je uvek koaksijalan sa sakupljenim „snopom” što se postiže korišćenjem ogledala ili razdelnik

snopa, BS. Na slici (2.7) prikazane su najčešće konfiguracije sa geometrijom rasejanja unazad. U konfiguracijama (a), (c) i (d) omogućena je brža zamena sočiva L1, te samim tim i modifikacija dužine optičkog puta i optičke dubine polja. Nedostatak ove tri konfiguracije je pozadinski signal koji dolazi od sočiva L1, ukoliko je ono sačinjeno od materijala sklonog luminiscenciji. Dodatno, u konfiguraciji (c) pozadinski signal može poticati i od BS. Konfiguracija (b) se najčešće koristi u kombinovanim eksperimentima Raman–Furije transform jer omogućava podešavanje laserskog fokusa bez uticaja na sakupljanje rasejane svetlosti.

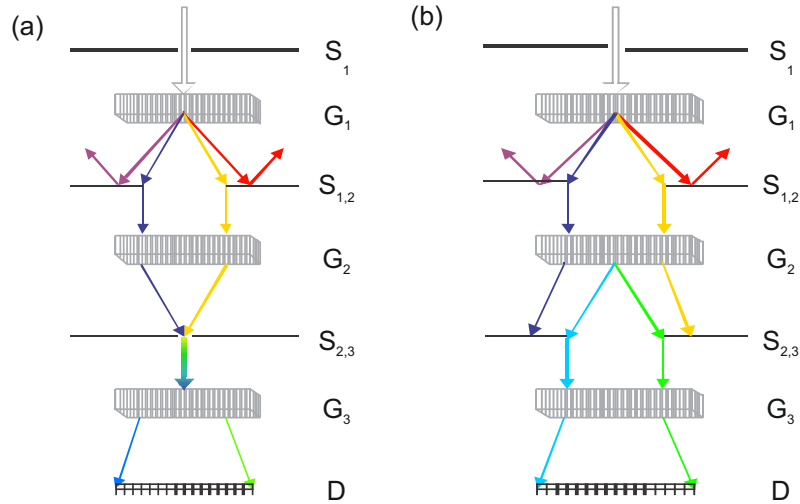
Glavna prednost geometrije rasejanja unazad ogleda se u činjenici da je radno rastojanje između sočiva i uzorka prilično dugačko, tako da su merenja neinvanzivna jer je moguće postaviti prozor od odgovarajućeg materijala između uzorka i spektrometra. Prozori se najčešće izrađuju od kvarca, koji ne doprinosi pozadinskom signalu u Ramanovom eksperimentu. Dodatne prednosti u odnosu na geometriju rasejanja pod uglom od  $90^\circ$  su mogućnosti simultanog merenja Ramanovog rasejanja i UV-vidljive apsorpcije, mogućnost merenja izuzetno malih kristala na niskim temperaturama i laka reprodukcija dobijenih spektara zbog poklapanja ose laserskog i sakupljenog snopa.

## 2.4.2 Eksperimentalna postavka: Institut za fiziku u Beogradu

Kao što je pomenuto, sve eksperimentalne postavke koje se koriste u Ramanovom eksperimentu sastoje od četiri bitne komponente:

1. izvora pobude,
2. sistema sočiva i ogledala za usmeravanje snopa,
3. monohromatora i
4. detektora.

Laseri su se pokazali kao najpogodniji izvori svetlosti u Ramanovoj spektroskopiji zbog visoke monohromatičnosti snopa, velike izlazne snage i male veličine snopa. Mali laserski snop, koji korišćenjem pogodnih sistema sočiva može da se smanji do 0.1 mm, znači mogućnost usmeravanja celokupnog fluksa zračenja na uzorke malih dimenzija, poput zapreminskih kristala [47]. Dodatno, laserski snop je skoro uvek linearno polarisan tako da je dodatnim optičkim elementima moguća precizna kontrola polarizacije upadnih fotona. Glavni nedostatak laserskih izvora jeste postojanje plazma linija. Iste se relativno lako uklanjaju korišćenjem filtera sa zarezima (*notch* filteri), koji se postavljaju između lasera i uzorka. U okviru eksperimentalne postavke na Institutu za fiziku u Beogradu korišćena su dva Coherent lasera – jonski  $\text{Ar}^+/\text{K}^+$  i čvrstotelni Verdi G laser. Glavna razlika među



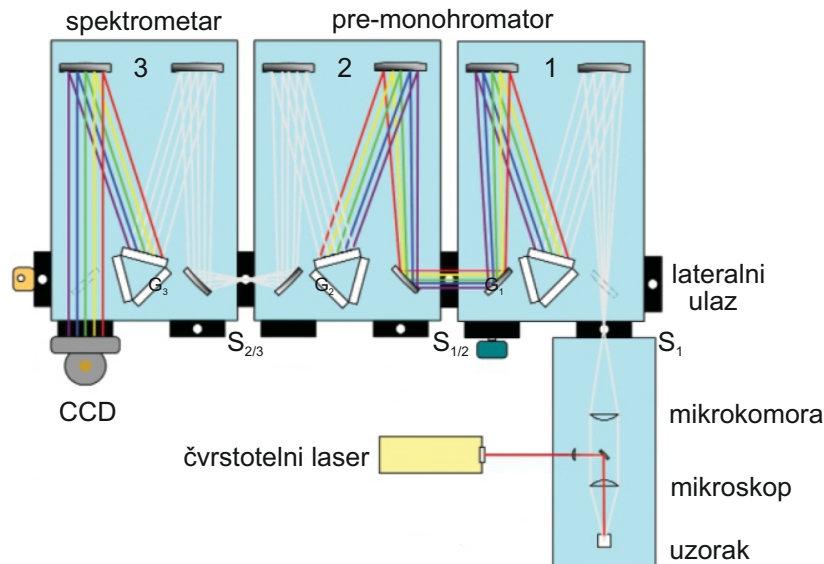
Slika 2.8: (a) Oduzimajući i (b) sabirajući princip rada monohromatora. Preuzeto iz [75].

njima je to što Verdi G emituje samo zelenu lasersku liniju na 532 nm, dok jonski laser poseduje deset linija u rasponu talasnih dužina od 457.9 nm do 647.1 nm. Korišćena izlazna snaga lasera birana je u skladu sa merenim uzorkom i željenim rezultatima, i to tako da se dobije maksimalni signal rasejanog zračenja bez rizika od oštećenja po uzorka koji se meri. Dodatno, za eksperimente u kojima su praćeni temperaturno zavisni fenomeni snaga lasera je birana tako da efekti lokalnog zagrevanja budu zanemarljivi.

Laserski snop usmeren je na uzorak pomoću konfokalnog mikroskopa, čime se postiže još bolje fokusiranje snopa na male uzorke, reda veličine nekoliko  $\mu\text{m}$ . Korišćena geometrija rasejanja je geometrija rasejanja unazad, što znači da se neelastično rasejana svetlost istim mikroskopom saskuplja i odvodi do monohromatora. Glavni zadatak monohromatora jeste da eliminiše neželjene doprinose u spektru. Kao što je pomenuto u potpoglavljima 2.2.1 i 2.2.2, intenzitet linija koje potiču od elastično rasejane svetlosti je za nekoliko reda veličina jači od intenziteta Ramanovih linija, te je radi uspešnosti eksperimenta od velike bitnosti odstraniti doprinose elastično rasejane svetlosti.

Kod trostepenog ramanskog sistema Tri Vista 557, centralnog dela eksperimentalne postavke na Institutu za fiziku, prva dva stepena imaju ulogu pre-monohromatora, dok treći stepen služi kao spektrometra. TriVista 557 poseduje dva moguća režima rada – sabirajući i oduzimajući režim [Slika 2.8(a) i (b)]. U sabirajućem režimu polihromatska svetlost, koja u sistem dospeva kroz ulazni otvor  $S_1$ , razlaže se difrakcionom rešetkom  $G_1$ . Tako razložena svetlost se usmjerava na izlazni prorez  $S_{1,2}$ , koji ima ulogu da propusti svetlost u određenom ospegu učestanosti. Time se postiže da samo mali procenat upadne svetlosti bude propušten u drugi stepen spektrometra. U drugom stepenu spektrometra, svetlost se opet razlaže na drugoj rešetki  $G_2$  i stiže do proreza  $S_{2,3}$ , nakon čega se na rešetki  $G_3$  razlaže po treći put i tako razložena projektuje do detektora. Disperzija TriVista sistema koji radi u sabirajućem modu jednaka je zbiru disperzija sva tri stepena. Korišćenjem ovog režima rada postiže se visoka spektralna rezolucija i linearna disperzija.

Kada TriVista radi u oduzimajućem režimu rada, svetlost dospeva u sistem preko



Slika 2.9: Trostepeni ramanski sistem TriVista 557. Preuzeto iz [75].

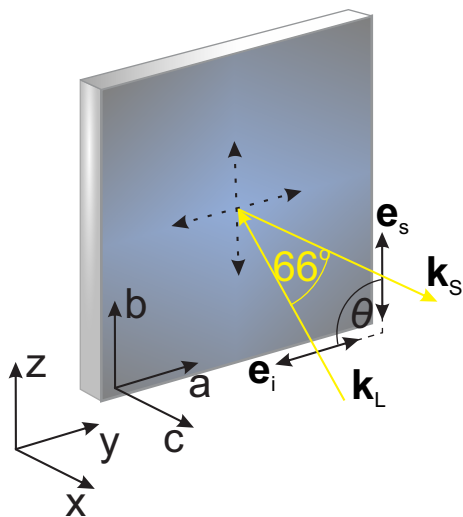
proreza  $S_1$ , razlaže se na rešetki  $G_1$  i kroz prorez  $S_{1,2}$  propušta u drugi stepen, ali samo u rasponu talasnih dužina od  $\lambda_1$  do  $\lambda_2$ . Tako dospela svetlost se rekombinuje u polihromatsku svetlost rešetkom  $G_2$  i fokusira na sredinu proreza  $S_{2,3}$ . U trećem stepenu se svetlost opet razlaže i sistemom ogledala usmerava na CCD detektor, gde se optički signal pretvara u električni. Oduzimajući režim rada postiže se rotiranjem rešetki  $G_1$  i  $G_2$  za isti ugao, ali u suprotnom smeru. Pri izradi ove disertacije korišćen je oduzimajući režim rada TriVista 557 ramanskog sistema, čime su dobijeni spektri bez doprinosa „zatlutale svetlosti” i omogućena je detekcija niskoenergetskog dela spektra. Šematski prikaz TriVista 557 spektrometarskog sistema dat je na slici (2.9).

### 2.4.3 Eksperimentalna postavka: Valter Majsner institut u Minhenu

Eksperimentalna postavka za merenje elektronskog Ramanovog rasejanja mora da bude specijalno dizajnirana kako bi uspela da detektuje izuzetno mali broj neelastično rasejanih fotona (jedan od  $10^{13}$  upadnih fotona). Primer jedne takve postavke, iz Valter Majsner instituta u Minhenu, prikazan je na slici 2.10. Kao ekscitacioni izvori koriste se  $\text{Ar}^+$  kontinualni laser, koji poseduje šest linija u rasponu talasnih dužina od 457.9 nm do 514.6 nm, i Nd-Yag laser, koji poseduje samo zelenu liniju na 532 nm. Promenom položaja ogledala M1 bira se izvor koji će biti korišćen u eksperimentu. Kako je sistem podešen na prečnik snopa  $\text{Ar}^+$  lasera, a prečnici dva ekscitacion izvora se ne poklapaju, neophodno je sistemom sočiva otkloniti ovo odstupanje (L1 i L2 na slici 2.10).







Slika 2.11: Geometrija rasejanja pod pseudo-Brusterovim uglom. Preuzeto iz [68].

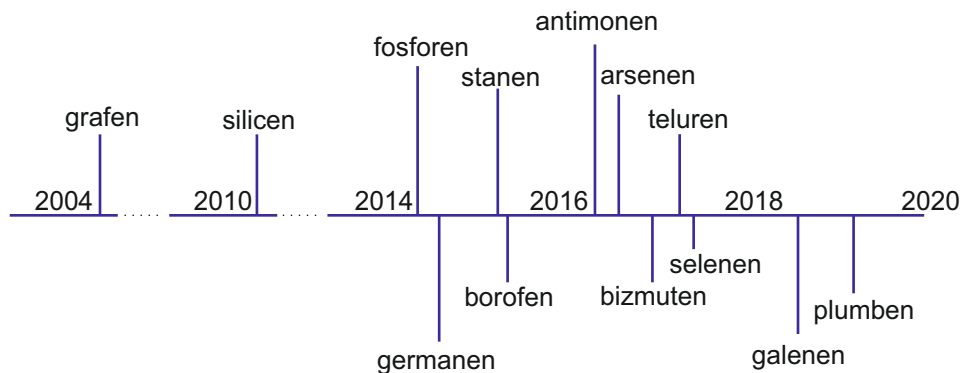
postiže povezivanjem kriostata sa turbomolekularnom vakuumskom pumpom.

### 3 *Kvazi-dvodimenzionalni materijali*

Dimenzionalnost predstavlja jedan od najuticajnijih parametara na fizičko-hemijske karakteristike materijala. Materijali kod kojih je ograničena samo jedna dimenzija nazivaju se slojeviti ili dvodimenzionalni materijali. Slično, kod 1D materijala (nanožica) ograničene su dve dimenzije, dok su kod 0D materijala sve dimenzije ograničene na nekoliko nm. Slojevite strukture sa jakim kovalentnih vezama između atoma slojeva, ali slabim van der Valsovim vezama među samim slojevima, poznati su kao kvazi-dvodimenzionalni materijali. Slabe van der Valsove veze u ovim materijalima omogućavaju njihovo cepanje na mono i polislojeve.

Prva istraživanja na monoslojevima, fokusirana na ispitivanje formiranja atoma alkalijskih metala na metalnim filmovima, datiraju još iz tridesetih godina prošlog veka [76]. Međutim, do prve uspešne sinteze pravog 2D materijala, grafena, u Mančesteru 2004. godine od strane A. Geima i K. Novoselova [6], ispitivanje fizičkih i hemijskih karakteristika 2D materijala ostalo je u okvirima fizike površina (*surface science*) [11]. Bitnost ovog rezultata ne ogleda se samo u uspešnoj sintezi materijala debljine jednog atoma, sa makroskopskim lateralnim dimenzijama, već i u jednostavnosti i lakoj reproducibilnosti korišćene tehnike [77]. Ekstenzivna istraživanja na grafenu doprinela su razvoju metodologije, i raznih eksperimentalnih tehnika, koje su uspešnu primenu našle i u sintezi novih kvazi-2D materijala, i doprinele dubljem razumevanju njihovih uzbudljivih fizičkih i hemijskih karakteristika. Sa porastom broja postojećih kvazi-2D materijala, raste i lista novootkrivenih niskodimenzionih fizičkih fenomena, kao i širina industrijskih primena. Do današnjeg dana, 15 glavnih familija kvazi-2D materijala je potvrđeno eksperimentalno ili predviđeno teorijom [11]. Na slici 3.1 prikazana je vremenska skala sinteze osnovnih 2D materijala.

Optičke i električne karakteristike kvazi-2D materijala značajno se razlikuju od njihovih 3D analogona usled ograničavanja elektrona i odsustva interakcije između slojeva. Iako generalno izuzetno slaba, ova interakcija ima nezanemarljiv uticaj na zonsku strukturu materijala [77]. Glavni uticaj na električne, termalne i optičke osobine ovih materijala ima raspored atoma u kristalnoj rešetki. Iako svi elementi IV grupe periodnog sistema imaju slične električne karakteristike kao ugljenik, kristalna struktura 2D analogona silicijuma, germanijuma i kalaja se značajno razlikuje od kristalne strukture grafena. Najstabilnija struktura 2D analoga kalaja – stanena je simetrija poput one u MoS<sub>2</sub>, dok



Slika 3.1: Vremenska skala sinteze nekih od osnovnih 2D materijala. Slika je preuzeta iz [11].

u slučaju silicena i germanena najstabilnija struktura ima geometriju saća [78]. Kada su u pitanju elementi III grupe periodnog sistema, teorija predviđa nekoliko podjednako stabilnih alotropa aluminena, borofena i galenena i jedinstvenu zonsku strukturu [11, 79]. Elementi V i VI grupe periodnog sistema kristališu u nekoliko različitih kristalnih struktura, od kojih su najstabilnije kristalne strukture tzv.  $\alpha$  i  $\beta$  struktura. Jedini izuzetak je kristalna rešetka Te 2D analoga, kod koga je jedina stabilna struktura heksagonalna  $\alpha$  struktura, dok su pravougaona  $\beta$  i heksagonalna  $\gamma$  metastabilne strukture [80]. Pored kristalne strukture, veliki uticaj na najrazličitije zanimljive karakteristike kvazi-2D materijala imaju i razlike u valentnim elektronima i njihove relativne energije. Što se tiče zonske strukture, krećući se s leva na desno duž periodnog sistema, smenjuju se metali, semimetali, poluprovodnici i izolatori. Svi elementi III grupe su ili ekperimentalno potvrđeno ili teorijski predviđeno metalični, dok elementi IV grupe imaju Dirakovu konusnu semimetal zonsku strukturu sličnu grafenu [11]. Još jedna naučno značajna osobina kvazi-2D materijala jeste postojanje spin-orbitalnog sparivanja, koje je posebno izraženo kod težih elemenata IV, V i VI grupe [81, 82, 83, 84].

Binarni 2D materijali mogu se podeliti na karbide, boride, okside, nitride, halide i halkogenide. Unutar svake klase nalaze se podklase poput mono-, di-, trihalkogenida. Halkogenidi predstavljaju klasu binarnih kvazi-2D materijala sa najvećim brojem stabilnih jedinjenja pri različitim uslovima. Kako imaju relativno jaku van der Valsovu silu među slojevima (u poređenju sa ostalim kvazi-2D materijalima), zonska struktura ovih materijala zavisi od broj slojeva [85, 86]. Ono što je posebno zanimljivo u vezi binarnih kvazi-2D materijala jeste mogućnost kontrolisanja njihovih fizičkih i hemijskih karakteristika primenom spoljašnjih uticaja [12, 13, 14, 87, 88]. Dodatno, zavisno od dizajna, kvazi-2D materijali mogu biti superprovodnici, feroelektrici i magnetici [16, 17, 89, 90]. Zbog slabe van der Valsove sile među slojevima, te samim tim i mogućeg cepanja na manji broj slojeva, ovi materijali predstavljaju idealne sisteme za ispitivanje egzotičnih osobina slojevitih materijala. Površina dobijena cepanjem je izuzetno stabilna pri ambijentalnim uslovima, i u velikoj većini slučajeva bez defekata, te je moguće koristiti ih kao podlogu za narastanje drugih materijala ili međusobno slaganje različitih materijala

[91, 92]. I pored slabe interakcione sile između slojeva, hibridizacija i narušenje simetrije imaju izuzetno jak uticaj na zonsku strukturu van der Valsovih materijala. Konkretno, broj slojeva utiče na to da li će zonski procep u materijalu biti direktan ili indirektan. Dodatno, debljina materijala utiče na fazne prelaze povezane sa talasima gustine n-elektrisanja i superprovodnošću [11]. Jaka Kulonova sila, koja je posledica smanjenog ekraniranja usled slabe interakcije slojeva [93], ima za posledicu jaku vezivnu energiju ekscitona u poluprovodnim kvazi-2D materijalima. U zavisnosti od merenog materijala i njegove debljine, vezivne energije ekscitona imaju vrednosti koje su za jedan red veličine veće nego kod 3D materijala i zbog kojih postoje čak i na sobnim temperaturama [94, 95].

Kako bi realizacija 2D materijala sa dugodometnim magnetnim uređenjem, u kombinaciji sa njihovim jedinstvenim optičkim i električnim karakteristikama, dovela do novih magnetno-optičkih primena, većina novih studija bazirana je na sintezi materijala sa dugodometnim feromagnetnim uređenjem. Tehnike koje su do sada korišćene za indukovanje magnetizma u kvazi-2D materijalima uključuju korišćenje defekata [96], dopiranje uzoraka [97] i narastanje materijala na magnetnim supstratima [16], međutim nijedna od ovih metoda nije dala zadovoljavajuće rezultate. Iako su teorijske studije odavno pretpostavile feromagnetno uređenje u kvazi-2D materijalima, ono je eksperimentalnu potvrdu dobilo tek 2017. godine [16, 17]. Ovakav razvoj događaja znatno je uticao na već veliko interesovanje koje su kvazi-2D materijali uživali, jer je po prvi put omogućeno eksperimentalno ispitivanje niskodimenzionog magnetizma.

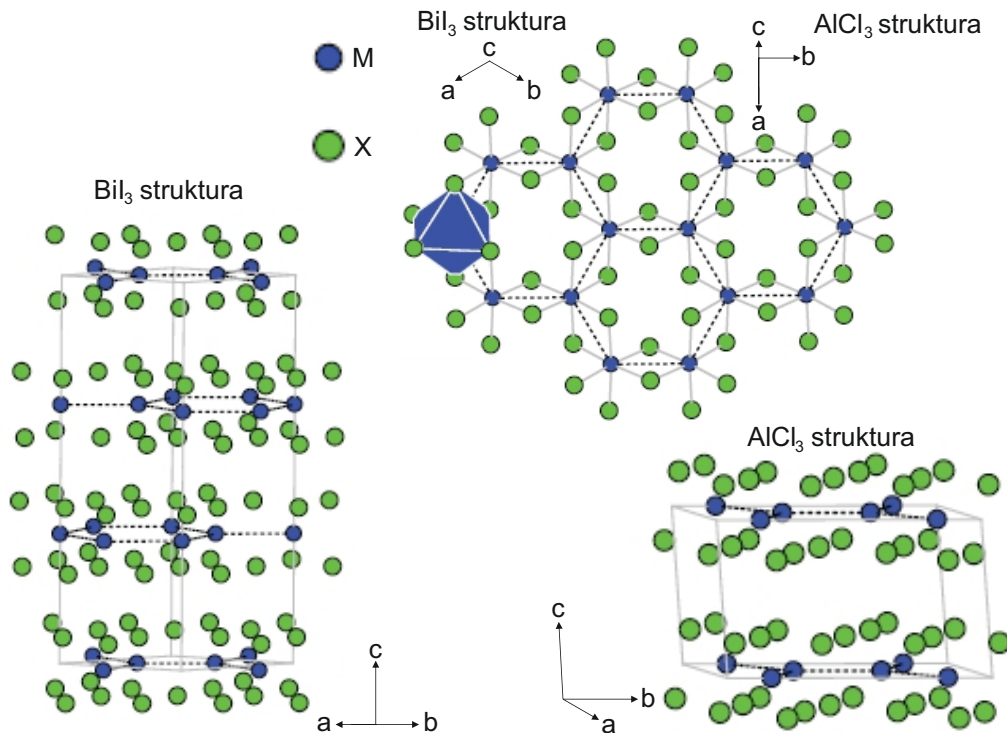
Sve navedeno jeste dovoljan, ali ne i jedini, razlog zbog koga su kvazi-2D materijali stavljeni u centar istraživanja fizike kondenzovanog stanja. Tome doprinosi i mogućnost ispitivanja do sada nepoznatih, ili eksperimentalno nedostupnih, fizičkih fenomena poput visokotemperaturnog balističkog transporta [7], netrivialne topologije [8, 9, 10] i različitih optoelektronskih karakteristika [98], kao i mogućnost njihove primene u nanoelektronici i spintronici [11].

Istraživanja predstavljena u okviru ove doktorske disertacije rađena su na jedinjenima koja pripadaju trihalidima ( $\text{CrI}_3$  i  $\text{VI}_3$ ) i dihalogenidima prelaznih metala ( $1T\text{-TaS}_2$ ), i na slojevitim kristalima  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ . Stoga će glavni cilj ovog poglavlja biti osvrt na najbitnije karakteristike ovih familija kvazi-2D materijala, uz detaljan pregled postojećih saznanja i najbitnijih rezultata na ispitivanim materijalima, kao i otvorena pitanja na koje su rezultati ove disertacije pokušali da pruže odgovor.

### 3.1 Trihalidi prelaznih metala

Trihalidi prelaznih metala,  $\text{MX}_3$  (M - katjon metala, X anjon halogenida), predstavljaju jednu od najplodonosnijih i najistraživanijih familija kvazi-2D materijala. Svi članovi ove familije kvazi-2D materijala kristališu ili u monokliniču strukturu  $\text{AlCl}_3$  tipa

ili u romboedarsku  $\text{BiI}_3$  kristalnu strukturu, koje su sačinjene od M katjona složenih u formi saća smeštenih na ivice oktaedara sačinjenih od halogenih anjona [Slika 3.2] [99]. Kod svih trihalidnih jedinjenja koja kristališu u  $\text{BiI}_3$  kristalnu strukturu uvek dolazi do formiranja saća, dok u slučaju  $\text{AlCl}_3$  strukture forma saća može biti izobličena što za posledicu ima različita rastojanja između M–M elemenata.



Slika 3.2: Kristalne strukture  $\text{BiI}_3$  i  $\text{AlCl}_3$  tipa. Gornji deo slike predstavlja zajednički sloj građe obe strukture. Slika je preuzeta iz [99].

Kao jedni od prvih slojevitih materijala u kojima je niskodimenzioni feromagnetizam dobio eksperimentalnu potvrdu, trihalidi prelaznih metala predstavljaju idealne sisteme za ispitivanje magnetnih monoslojeva. Pored toga što bi magnetizam u 2D materijalima značajno proširio domene njihove moguće primene, postojanje istog otvara i mogućnost pojave novog kvantnog stanja materije, zabranjenog Mermin-Vagnerovom teoremom [15]. Da bismo razumeli zašto Mermin-Vagnerova teorema isključuje mogućnost 2D magnetizma krenućemo od najjednostavnijeg 2D modela za opisivanje spin–spin interakcije:

$$\mathcal{H} = -J_{\parallel} \sum_{k,l} (S_k^x S_{k+l}^x + S_k^y S_{k+l}^y) - J_{\perp} \sum_{k,l} S_k^z S_{k+l}^z, \quad (3.1)$$

gde  $S_k^{x,y,z}$  predstavlja komponentu spina na strani  $k$ , a  $J_{\parallel}$  ( $J_{\perp}$ ) energiju razmene spina u ravni (van ravni). Sumiranje u izrazu (3.1) vrši se po najbližim susedima  $k, l$ . Ukoliko van ravni ne dolazi do razmene spinova, gornji izraz se uprošćava na X–Y Izingov spinski model [100]. U slučaju kada je energija razmene spinova u i van ravni jednaka, govorimo o izotropnom Hajzenbergovom spinskom modelu [100]. U oba slučaja, M–V teorema isključuje mogućnost magnetnog uređenja u 2D materijalima kao posledicu narušenja

spinskog uređenja usled termalnih i kvantnih fluktuacija [15]. Međutim, određene teorijske studije ukazuju na mogućnost magnetnog uređivanja u materijalima čije se spinsko uređenje opisuje Izingovim ili anizotropnim Hajzenbergovim modelom ( $J_{\parallel} \neq J_{\perp}$ ), najčešće kao posledica narušene simetrije [100, 101]. Potvrda istih stigla je 2017. godine kada je eksperimentalno potvrđen feromagnetizam u monoslojevima  $\text{CrI}_3$ , kod kojih se spinovi uređuju po Izingovom modelu [17, 102, 103].

Ovako veliko otkriće dovelo je do još iscrpnijeg istraživanja trihalida prelaznih metala, koje je iznedrilo podužu listu materijala sa pretpostavljenim (anti)feromagnetnim uređenjem. Kao glavni kandidati za istraživanje niskodimenzionog magnetizma pominju se  $\text{CrX}_3$ ,  $\text{OsCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_3$ ,  $\text{RuX}_3$  i  $\text{MnX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24].

### 3.1.1 $\text{CrI}_3$

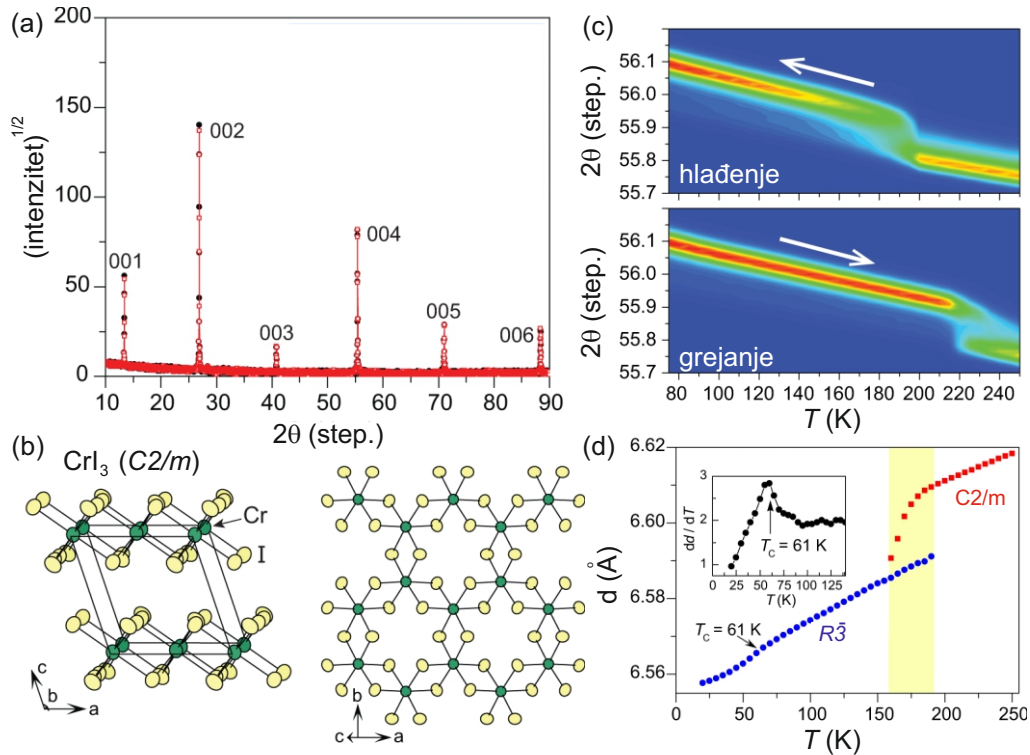
Eksperimentalna potvrda magnetizma u monoslojevima  $\text{CrI}_3$ , člana familije hrom-trihalida, dovela je do velikog broja eksperimentalnih studija usmerenih ka dubljem razumevanju ovog kvazi-2D materijala. Kao što će u ovom poglavlju biti pokazano,  $\text{CrI}_3$  je feromagnetni poluprovodnik sa optičkim zonskim procepom od 1,2 eV i Kirijevom temperaturom u rasponu od  $T_C = 45$  K do 61 K, zavisno od broja i debljine slojeva [17, 104, 105, 106, 107].

#### 3.1.1.1 Kristalna struktura $\text{CrI}_3$

Prva istraživanja rađena na  $\text{CrI}_3$  datiraju još iz šezdesetih godina prošlog veka [104, 108]. Od tada, pa do sada, prijavljeno je više različitih istraživanja na temu kristalne strukture hrom-jodida. Kao i kod svih trihalida hroma, i u  $\text{CrI}_3$  joni  $\text{Cr}^{3+}$  smešteni su u mrežu oblika saća koja deli ivice sa oktaedrom određenim sa šest jona halogenida  $\text{I}^-$ . Svaki jon joda vezan je sa po dva jona hroma. Tako dobijeni slojevi povezani su izuzetno slabom van der Valsovom silom, čime je omogućeno lako cepanje ovog materijala na slojeve.

Na osnovu XRD studija rađenih na sobnoj temperaturi utvrđeno je da  $\text{CrI}_3$ , kao što je to slučaj i kod ostalih trihalida prelaznih metala, kristališe u kristalnu strukturu  $\text{AlCl}_3$  tipa [103, 109]. Ova struktura opisuje se  $C2/m$  prostornom grupom simetrije. Rezultati iz pomenutog istraživanja prikazani su na slikama 3.3(a) i 3.3(b), redom. Ono oko čega se sva prijavljena istraživanja rađena na  $\text{CrI}_3$  kristalima slažu jeste postojanje strukturnog faznog prelaza na oko 220 K [103, 109]. Shodno tome, podaci dobijeni u XRD eksperimentu rađenom na niskim temperaturama, očekivano, ne daju najbolje slaganje sa  $C2/m$  simetrijom kristalne rešetke, već je prostorna grupa simetrije nove niskotemperaturske strukture  $R\bar{3}$ . DFT rezultati sugerišu da se usled strukturnog faznog prelaza

$C2/m$  struktura transformiše u  $R\bar{3}$  strukturu zbog njihovih bliskih energija formiranja. Suptilna razlika u energijama formiranja potiče od različitog intenziteta van der Valsove sile između  $\text{CrI}_3$  slojeva u ove dve strukture [103]. U niskotemperaturskoj kristalnoj strukturi slojevitog kristala monoslojevi  $\text{CrI}_3$ , tačkaste grupe simetrije  $D_{3d}$ , spakovani su po tzv. Bernalovom ABC načinu pakovanja, pri čemu je svaki sloj bočno izmaknut za  $[2/3, 1/3]$  u odnosu na najbliži sloj. Snižavanje simetrije prilikom faznog prelaza praćeno je dodatnim bočnim izmicanjem B i C slojeva za  $[1/3, 0]$  i  $[2/3, 0]$ , redom, ostavljajući monosloj nepromenjenim [103].



Slika 3.3: (a) XRD visokotemperaturske  $C2/m$  faze  $\text{CrI}_3$ . (b) Kristalna struktura visokotemperaturske faze  $\text{CrI}_3$ . (c) Intenzitet u zavisnosti od ugla difrakcije i temperature meren u procesima hlađenja i grejanja. (d) Temperaturna zavisnost rastojanja među slojevima pri zagrevanju uzorka, nakon jednog procesa hlađenja. Slika je preuzeta iz [103].

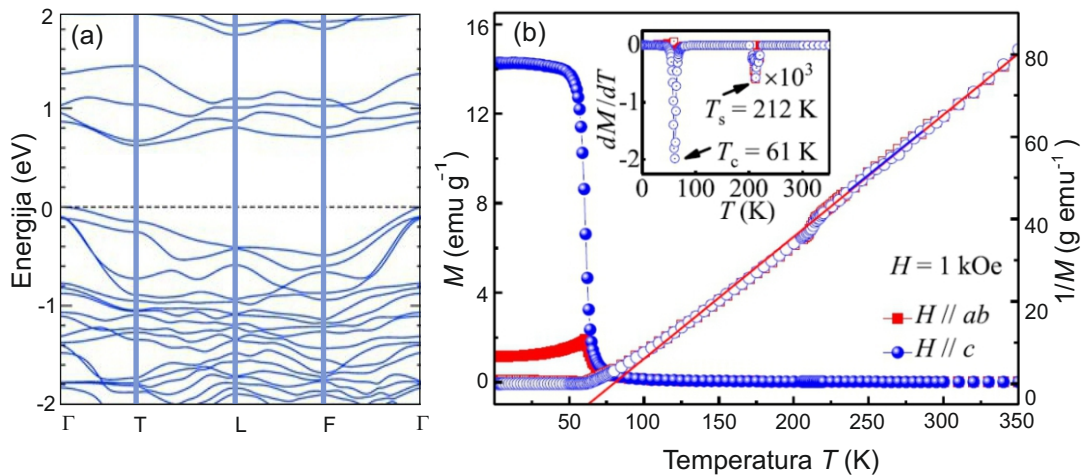
Ono što je posebno zanimljivo, i što traži dodatnu eksperimentalnu potvrdu, jeste prijava koegzistencije niskotemperaturske i visokotemperaturske faze u jednoj od objavljenih XRD studija [103]. Postojanje doprinosa niskotemperaturske faze iznad temperature faznog prelaza u suprotnosti je sa prijavljenim faznim prelazom prvog reda. Rezultati koji sugeriraju koegzistenciju predstavljeni su na slikama 3.3(c) i 3.3(d).

### 3.1.1.2 Transportna i magnetna svojstva $\text{CrI}_3$

Početni korak u ispitivanju električnih, magnetnih i optičkih osobina ma kog materijala jeste uvid u njegovu elektronsku zonsku strukturu. Kako su u okviru ove doktorske disertacije ispitivani samo slojeviti kristali  $\text{CrI}_3$  predstavljene električne, magnetne i optičke

karakteristike odnoseće se samo na njih. Detaljan opis električnih, magnetnih i optičkih osobina mono i bislojeva  $\text{CrI}_3$  moguće je pronaći u referencama [110, 111, 112] i [113].

Na osnovu elektronske zonske strukture  $\text{CrI}_3$ , predstavljene na slici 3.4(a), lako se zaključuje da je  $\text{CrI}_3$  poluprovodnik sa indirektnim zonskim procepom. Procenje vrednost zonskog procepa iznosi 0,6 eV [111]. Kao što se može videti, minimum provodne zone leži u T-tački, dok valentna zona dostiže svoj maksimum u  $\Gamma$ -tački.



Slika 3.4: (a) Zonska struktura  $\text{CrI}_3$ . Vrh valentne zone predstavljen je isprekidanom linijom. Slika je preuzeta iz [111]. (b) Temperaturna zavisnost magnetizacije sa primenjenim poljem  $H = 1$  kOe u **ab** ravni i duž *c*-ose. U umetku je predstavljena vrednost  $dM/dT$  u zavisnosti od temperature. Slika je preuzeta iz [109].

Temperaturna zavisnost magnetizacije merena na kristalima  $\text{CrI}_3$  pokazala je da na temperaturi  $T_C \approx 61$  K dolazi do faznog prelaza između paramagnetne i feromagnetne faze [Slika 3.4(b)]. Merenja su vršena sa poljem jačine  $H = 1$  kOe primenjenim duž *c*-ose i u **ab** ravni. Vrednost dobijene temperature magnetnog faznog prelaza procenjena je na osnovu minimuma krive  $dM/dT$  predstavljene na umetku slike 3.4(b). Prijavljeni fazni prelaz je drugog reda [109].

Cepanje slojevitog kristala  $\text{CrI}_3$  na slojeve dovodi do uzastopnog smenjivanja feromagnetnog i antiferomagnetnog uređenja u materijalu, pri čemu je magnetno uređenje u monosloju feromagnetno, dok je bisloj antiferomagnetan [17]. Istraživanja bazirana na neelastičnom neutronsom rasejanju pokazala su da je feromagnetna faza određena magnetnom anizotropijom, koja je posledica spin-orbitalnog sparivanja [114]. U istoj studiji pokazano je da magnetna anizotropija, koja se vidi kao spinski procep u centru Brillouinove zone, opada sa temperaturom sve do  $T_C$ , kada u potpunosti nestaje.

Kao što je moguće primetiti na slici 3.4(b), temperaturna zavisnost  $dM/dT$  trpi još jedan pad na temperaturi od oko 212 K. Ova anomalija, u skladu sa rezultatima predstavljenim u potpoglavlju 3.1.1.1, protumačena je kao manifestacija strukturnog faznog prelaza prvog reda i kao dokaz sparivanja kristalne strukture i magnetnog uređenja u  $\text{CrI}_3$ .



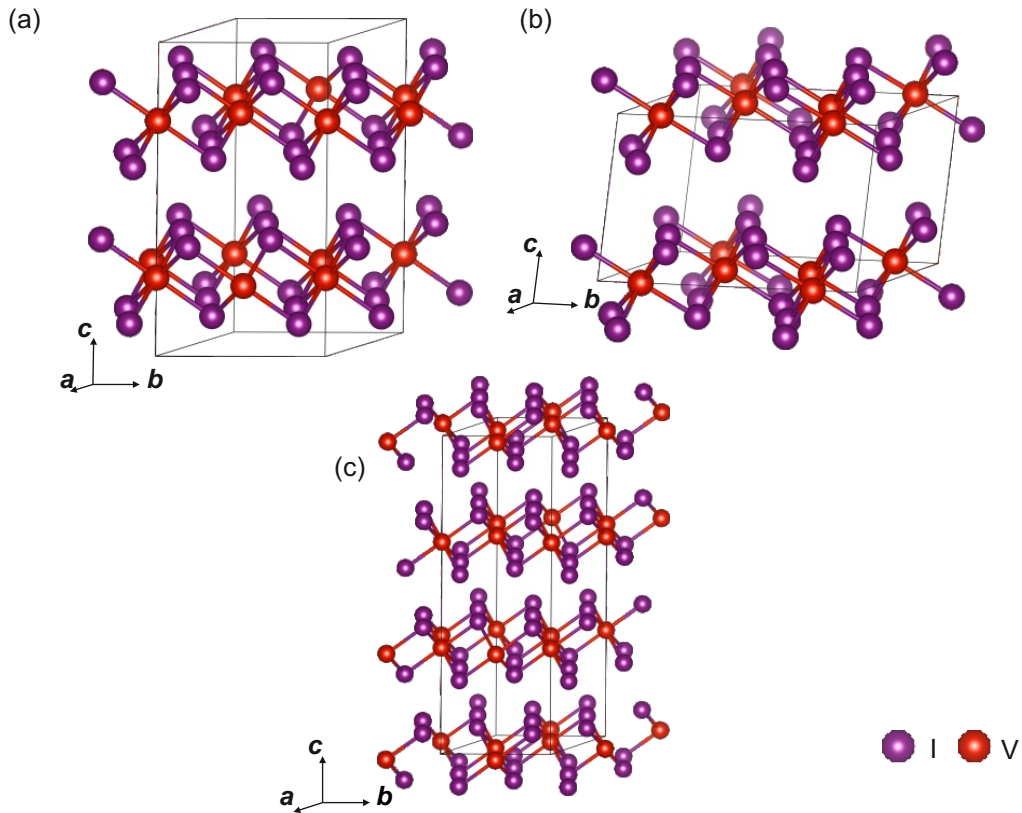
### 3.1.2 VI<sub>3</sub>

Pretražujući stručnu literaturu prve rezultate istraživanja na kristalima VI<sub>3</sub> moguće je pronaći u radovima publikovanim pre više od 60 godina [115, 116, 117]. Međutim, od tada pa do relativno skoro, gotovo je nemoguće bilo pronaći teorijske i eksperimentalne studije bazirane isključivo na ovom materijalu. Potvrdom postojanja feromagnetnog uređenja u slojevima trihalida prelaznih metala situacija se drastično menja. Kako je utvrđeno da se, zavisno od broja slojeva, u hrom-jodidu smenjuju feromagnetno i antiferomagnetno uređenje, pojavila se ideja o realizaciji feromagnetnog materijala kod koga ta zavisnost ne bi postojala. Zbog sličnosti u strukturi, ali i magnetnim karakteristikama, vanadijum-jodid izdvojio se kao primarni kandidat. S tim u vezi, prethodne godine iznedrile su veliki broj naučnih studija usredsređenih na ispitivanje električnih i magnetnih karakteristika ovog jedinjenja. Najvažniji rezultati iz njih biće predstavljeni u ovom potpoglavlju.

#### 3.1.2.1 Kristalna struktura VI<sub>3</sub>

Kada je kristalna struktura VI<sub>3</sub> u pitanju, u stručnoj literaturi postoje velike nesuglasice u interpretaciji dobijenih eksperimentalnih rezultata. Konkretno, prvi rezultati ukazivali su na to da na sobnoj temperaturi VI<sub>3</sub> kristališe u strukturu karakterističnu za trihalide prelaznih metala – BiI<sub>3</sub> strukturu saća, koja se opisuje prostornom grupom simetrije  $R\bar{3}$ . Međutim, skorašnji rezultati tri različite XRD studije predlažu tri različite simetrije jedinične ćelije VI<sub>3</sub> –  $P\bar{3}1c$  [118],  $R\bar{3}$  [119, 120] i  $C2m/m$  [121]. Šematski prikaz predloženih kristalnih struktura  $P\bar{3}1c$ ,  $C2/m$  i  $R\bar{3}$  simetrije predstavljen je na slikama 3.5(a), 3.5(b) i 3.5(c), redom. U  $P\bar{3}1c$  strukturi jedinična ćelija sastoji se od idealne dvoslojne strukture saća sačinjene od V<sup>3+</sup> katjona smeštenih unutar [VI<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> oktaedara, pri čemu sve V–V i V–I veze imaju iste dužine [118]. Što se tiče monoklinske  $C2/m$  kristalne strukture, katjoni prelaznog metala V<sup>3+</sup>, okruženi sa po šest anjona I<sup>-</sup>. V<sup>3+</sup> formiraju neidealnu strukturu saća, usled izduženja V veza, koja deli ivice sa oktaedrom određenim I<sup>-</sup> anjonima. Slojevi, između kojih se nalaze van der Valsovi procepi i koji su međusobno izmaknuti duž *a* ose, pakuju se duž *c* ose. U slučaju romboedarske kristalne strukture, prostorne grupe simetrije  $R\bar{3}$ , slojevi se izmiču duž ivice V–V saća [121].

Svi XRD rezultati prijavljuju fazni prelaz na oko 79 K, međutim, priroda faznog prelaza do trenutka pisanja ove disertacije nije u potpunosti razjašnjena. Naime, u nekoliko publikacija prijavljen je strukturni fazni prelaz sličan onom do koga dolazi u CrI<sub>3</sub> kristalima [120, 121]. S obzirom na to da nedoumice u vezi kristalne strukture visokotemperaturske faze VI<sub>3</sub>, u trenutku publikovanja pomenutih radova, nisu bile u potpunosti razjašnjene, onemogućeno je precizno utvrditi da li je pomenuti fazni prelaz strukturni i ako jeste kako transformiše kristalnu strukturu.



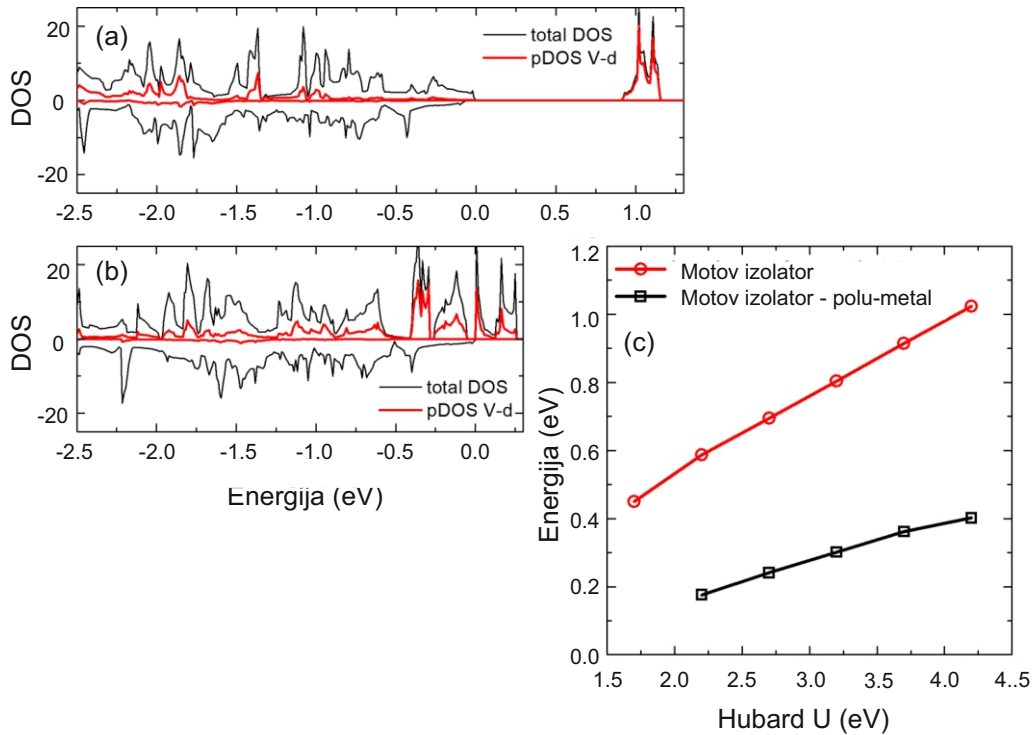
Slika 3.5: Visokotemperaturna (a)  $P\bar{3}1c$ , (b)  $C2/m$  i (c)  $R\bar{3}$  kristalna struktura  $VI_3$ .

### 3.1.2.2 Transportna i magnetna svojstva $VI_3$

Pitanje kristalne strukture  $VI_3$  nije jedino na koje su različite studije, što eksperimentalne što teorijske, dale različite odgovore. Ako se u literaturi potraži pitanje elektronske strukture  $VI_3$  dobijaju se međusobno protivrečni odgovori. Shodno tome, moguće je pronaći eksperimentalne studije u kojima se  $VI_3$  opisuje kao poluprovodnik, i teorijske studije koje pokazuju da je  $VI_3$  polumetal ili Motov izolator.

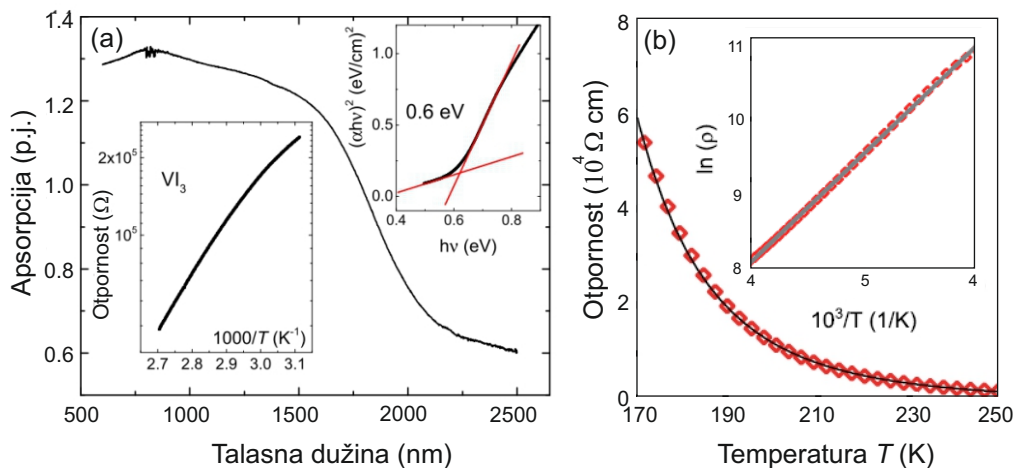
Kod kristalne strukture  $VI_3$ , V joni se nalaze u centru kristalnog oktaedarskog polja koje potiče od  $I_6$  oktaedra. Takvo polje razdvaja  $V-d$  orbitale u dvostruko degenerisane  $e_g$  i trostruko degenerisane  $t_{2g}$  orbitale. Kao posledicu takve konfiguracije, u kojoj su orbitale delimično popunjene, teorija predviđa polumetalnu prirodu  $VI_3$  [122]. Ovakva pretpostavka važi kada ne postoje, ili postoje jako mala, izobličenja  $I_6$  oktaedra. Ukoliko u razmatranje uključimo postojanje odbojne Kulonove sile, koja se javlja između  $d$ -elektrona istog V jona, i koja nadjačava  $p-d$  hibridizaciju odgovornu za delimično popunjene orbitale, orbitale  $t_{2g}$  postaju ili potpuno popunjene ili potpuno prazne. Ovakva konfiguracija odgovara stanju Motovog izolatora [122]. Proračuni elektronske zonske strukture, predstavljeni u teorijskim studijama [118] i [121], ukazuju na to da je  $VI_3$  Motov izolator sa zonskim procepom  $\sim 1$  eV. Izračunate gustine stanja, zajedno sa vrednostima zonskih procepa, za dve moguće elektronske konfiguracije osnovnog stanja  $VI_3$  predstavljene su na slici 3.6.

Na slici 3.7(a) predstavljena je optička apsorpcija  $VI_3$  u funkciji talasne dužine, koja



Slika 3.6: Spinski razložena gustina stanja (a) Motovog izolatora i (b) polumetalničnog  $\text{VI}_3$ . (c) Izračunate vrednosti zonskog procepa Motovog izolatora i razlike zonskog procepa za polumetalnično stanje i stanje Motovog izolatora  $\text{VI}_3$ . Slike su preuzete iz [122].

zajedno sa merenjima otpornosti, predstavljenim u umetku iste slike, ukazuje na poluprovodnički karakter  $\text{VI}_3$ . Na osnovu grafika zavisnosti  $(\alpha h\nu)^2$  energije fotona [Slika 3.7(a)], procenjena vrednost optičkog zonskog procepa za direktni prelaz duplo je manja od one prijavljene u  $\text{CrI}_3$ , i iznosi oko  $\sim 0,6$  eV [119].

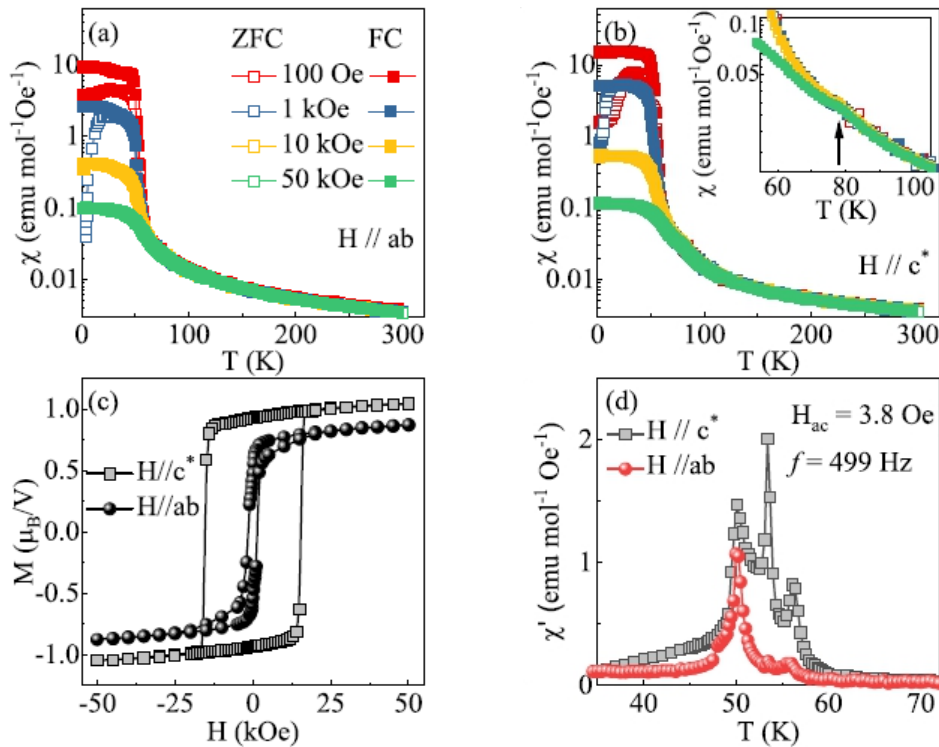


Slika 3.7: (a) Optička apsorpcija u funkciji talasne dužine i (b) električna otpornost  $\text{VI}_3$ . Slike su preuzete iz [119] i [118], redom.

Nasuprot ovim rezultatima, merenja električne otpornosti  $\text{VI}_3$  predstavljena na slici 3.7(b), pokazuju da je ispitivani materijal izolator [118], premda je procenjena veličina optičkog zonskog procepa od  $\sim 0,6$  eV ista kao i u referenci [119]. Kako ništa od posto-

ječih saznanja ne može da objasni veliko neslaganje između izmerene veličine elektronskog ( $\sim 0,32$  eV) i optičkog zonskog procepa, prijavljeno u referenci [118], ono ostaje otvoreno za tumačenja.

Temperaturska zavisnost magnetne susceptibilnosti  $\chi$  merena pri različitim jačinama polja  $H$  primenjenim u **ab** ravni i duž  $c^*$  ose, prikaza na slikama 3.8(a) i 3.8(b), jasno pokazuje feromagnetni fazni prelaz u okolini  $T_C = 50$  K [123]. Kako je magnetno uređenje u  $VI_3$  spregnuto sa njegovom kristalnom strukturom, formiranje feromagnetnog uređenja dovodi do njene deformacije [124]. Dodatno, temperaturska zavisnost magnetne susceptibilnosti sa poljem primenjenim duž  $c^*$  ose trpi još jedan pad na oko 78 K (umetak na slici 3.8(b)) koji je prepoznat kao manifestacija strukturnog faznog prelaza u  $VI_3$ . Ovi rezultati u saglasnosti su ostalim eksperimentalnim istraživanjima [118, 119, 121]. Ono što je posebno interesantno kod ovog binarnog kvazi-2D materijala jeste to što teorijski proračuni predviđaju feromagnetno uređenje do monosloja  $VI_3$  [118].



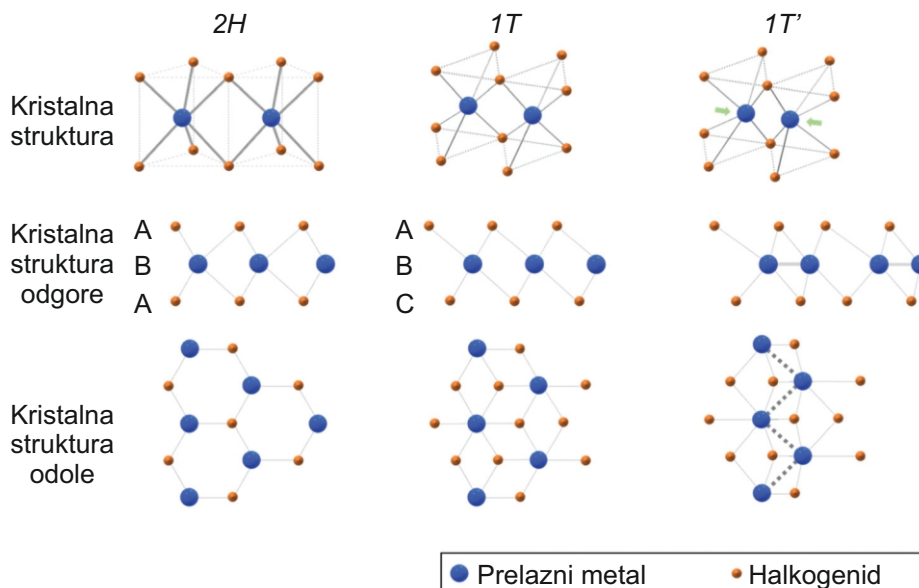
Slika 3.8: Temperaturska zavisnost magnetne susceptibilnosti  $\chi$  merena pri različitim jačinama polja  $H$  primenjenim (a) u **ab** ravni i (b) duž  $c^*$  ose. (c) Zavisnost magnetizacije od jačine polja  $H$  na temperaturi  $T = 2$  K. (d) Temperaturska zavisnost realnog dela magnetne susceptibilnosti merene pri oscilatornom  $ac$  polju jačine  $H = 3.8$  Oe i sa učestanosti 499 Hz primenjenim u **ab** ravi i duž  $c^*$  ose. Slike je preuzeta iz [123].

Najnovija studija o magnetnom uređenju u  $VI_3$  kristalima ukazuje na postojanje čak četiri fazna prelaza [124], od kojih prva dva, prijavljena na  $T_1 = 53$  K i  $T_2 = 51,4$  K, odgovaraju početnim tačkama formiranja feromagnetizma u određenim slojevima kristala. Do formiranja feromagnetnog uređenja u celom kristalu dolazi na  $T_C = 49,5$  K. Poslednji fazni prelaz, između dve feromagnetne faze, primećen je na temperaturi  $T_{FM} = 26$  K.

## 3.2 Dihalkogenidi prelaznih metala

Uspešna sinteza dvodimenzionalnih dihalogenida prelaznih metala dovela je do velikog naučnog interesovanja za ovu klasu materijala. Ovo interesovanje rezultovalo je opsežnim istraživanjem njihovih hemijskih i fizičkih karakteristika, čime je utvrđeno da ih odlikuju jedinstvena optička i mehanička svojstva koja, u kombinaciji sa hemijskom stabilnošću slojeva i nenultim zonskom procepu, predstavlja odličnu osnovu za njihovu primenu u elektronici, optoelektronici i sistemima baziranim na tranzistorima sa efektom polja (FET) [125, 126, 127, 128].

Hemijska formula dihalogenida prelaznih metala je oblika  $MX_2$ , gde je sa  $M$  označen prelazni metal, a sa  $X$  halogenid. Slojevit kristalna struktura slojevitih dihalogenida prelaznih metala sačinjena je od slabo vezanih  $MX_2$  slojeva, koji sadrže sloj atoma metala (Mo, W, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Hf, Fe, Co, Ni, Zn) upakovanog između dva sloja atoma halogenida (S, Se, ili Te). Kako je van der Vaslova sila među slojevima izuzetno slaba, osobine slojevitih kristala određene su osobinama njihovih kvazi-2D slojeva [129]. Na osnovu dosadašnjih rezultata istraživanja može se reći da se dihalogenidi prelaznih metala najčešće javljaju u dve osnovne faze – termodinamički stabilna  $2H$  i metastabilna  $1T$ .  $H$  i  $T$  u nazivima odnose se, redom, na heksagonalnu i trigonalnu kristalnu strukturu.



Slika 3.9: Tri najčešća tipa strukture kod dihalogenida prelaznih metala. Slika je preuzeta iz [125].

Fizičke osobine ove dve strukture mogu se drastično razlikovati, a prelaz sa poluprovodne  $2H$  na metaličnu  $1T$  postiže se pomeranjem slojeva sačinjenih od atoma halogenida [125]. Dodatno, u literaturi je moguće pronaći i kvazi-metaličku fazu  $1T'$  koja, umesto sloja atoma prelaznih metala smeštenih između dva sloja atoma halogenida, sadrži deformisane slojeve dihalogenidnih atoma između kojih atomi prelaznih metala

formiraju zig-zag lanac. Kristalne strukture tri najčešće faze dihalogenida prelaznih metala predstavljene su na slici 3.9.

Što se tiče električnih osobina ovih kvazi-2D materijala, one u mnogome zavise od broja slojeva i načina njihovog pakovanja u strukturi. Smanjivanje broja slojeva izaziva promenu indirektnog zonskog procepa u direktni, koji je niži po energiji za  $\sim 0.6$  eV [130, 131, 132, 132, 133]. Jedini dihalogenid prelaznog metala kod koga ne postoji zavisnost električnih osobina od broja slojeva jeste  $\text{ReS}_2$  [134]. Ovaj zanimljivi rezultat objašnjava se odsustvom uređenja načina pakovanja slojeva u kristalnoj strukturi  $\text{ReS}_2$ .

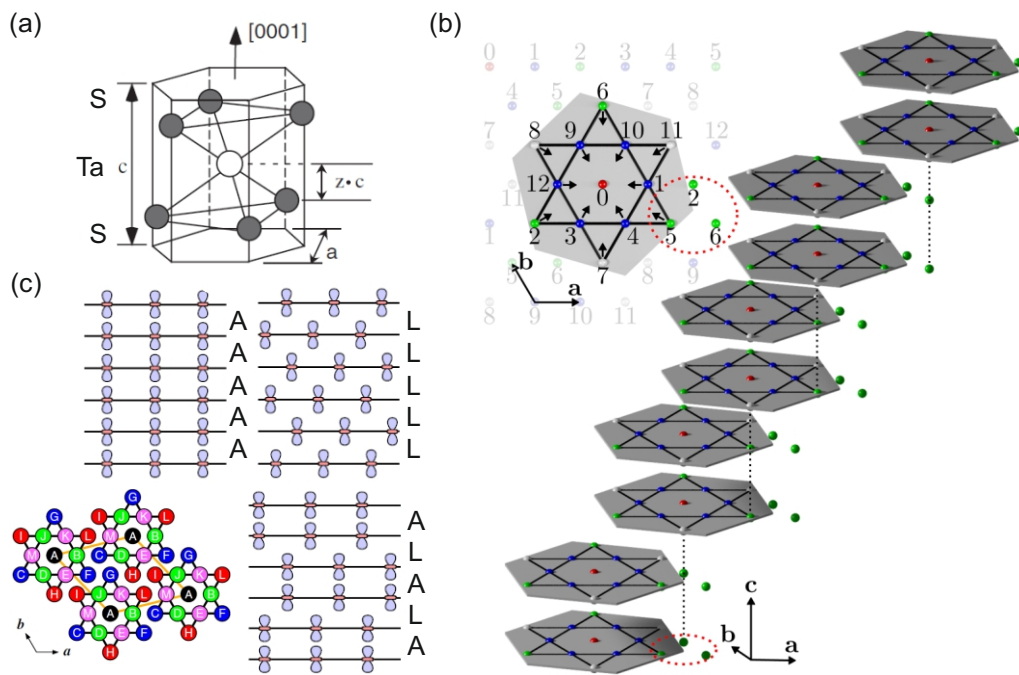
Vrednost gustine stanja u metaličnim dihalogenidima prelaznih metala ukazuje na to da se elektroni u njima najčešće pomeraju duž metalnih slojeva. Dodatno, njena vrednost na Fermijevom nivou predviđa eksperimentalno potvrđene fazne prelaze u ovim materijalima. Glavni razlog velikog interesovanja za metalične dihalogenide prelaznih metala leži u bogatom faznom dijagramu koji poseduju. Naime, za ovu klasu materijala karakteristični su talasi gustine naelektrisanja (CDW) i superprovodnost. Kako prilikom ulaska u CDW fazu dolazi do otvaranja procepa i potiskivanja gustinje stanja na Fermi nivou, ona najčešći ima izolatorski karakter. Ovaj fenomen u direktnoj je suprotnosti sa fenomenom superprovodnosti, za čiju je pojavu neophodno postojanje konačne vrednosti gustine naelektrisanja. Kao posledica takmičenja između ova dva stanja metalične dihalogenide prelaznih metala odlikuje značajan broj faznih prelaza sa nehomogenim električnim i strukturnim promenama [135, 136, 137]. Budući da postojeća teorija ne uspeva da opiše mehanizam formiranja CDW-a u ovim materijalima, kao ni da objasni prijavljenu koegzistenciju CDW i superprovodne faze [29], razumevanje fundamentalnih svojstava dihalogenida prelaznih metala stavljeno je u centar teorijskih i eksperimentalnih studija u poslednjoj deceniji, sa glavnim akcentom na  $1T\text{-TaS}_2$ .

### 3.2.1 $1T\text{-TaS}_2$

Veliko interesovanje koje uživa  $1T$  struktura  $\text{TaS}_2$  ne potiče samo od činjenice da se u ovom materijalu javljaju i CDW i superprovodnost, već od toga što do formiranja oba stanja dolazi na eksperimentalno dostupnim temperaturama. Shodno tome, slojeviti kristali  $1T\text{-TaS}_2$  predstavljaju idealne kandidate za ispitivanje koegzistencije superprovodnosti i drugih kolektivnih elektronskih fenomena [138, 139]. Dodatno,  $1T\text{-TaS}_2$  odlikuje bogati fazni dijagram, sa sukcesivnim faznim prelazima između različitih CDW faza u rasponu temperatura od 180 K do 355 K, tako da predstavlja idealan sistem za ispitivanje fizike CDW fenomena. Premda je lista eksperimentalnih i teorijskih studija rađenih na ovom materijalu podugačka, postoji značajan broj rezultata koji se ne mogu interpretirati u skladu sa postojećim saznanjima. U ovom poglavlju biće dat pregled najbitnijih od njih.

### 3.2.1.1 Kristalna struktura $1T$ -TaS<sub>2</sub>

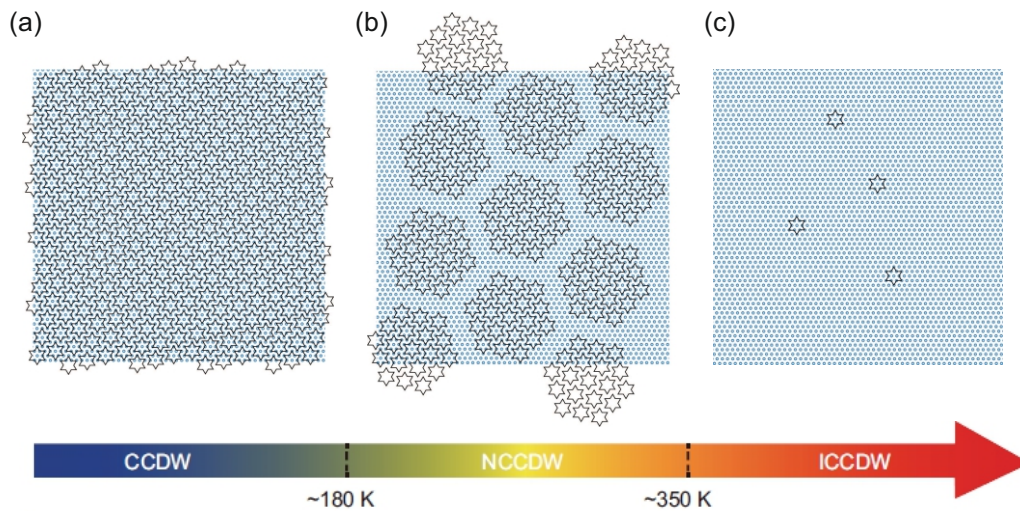
Na temperaturama iznad prvog faznog prelaza,  $T_{IC} = 554$  K,  $1T$ -TaS<sub>2</sub> nalazi se u normalnoj fazi koja se karakteriše jednostavnom kristalnom strukturom CdI<sub>2</sub> tipa (prostorna grupa simetrije  $P\bar{3}m1$ ) [slika 3.10(a)], čiji su parametri kristalne rešetke  $a_0 = b_0 = 3,36$  Å i  $c_0 = 5,90$  Å [140, 141, 142]. Hlađenjem slojevitih kristala  $1T$ -TaS<sub>2</sub> ispod ove temperature dolazi do formiranja CDWa u njima. Kako CDW predstavlja modulaciju elektronske gustine, te samim tim menja jonski potencijal kristalne rešetke, ono za posledicu ima i promenu same kristalne strukture [143, 144, 145]. Shodno tome, snižavanjem temperature i ulaskom u IC-CDW fazu, kristalna struktura  $1T$ -TaS<sub>2</sub> više ne može da se opiše  $P\bar{3}m1$  prostornom grupom simetrije ali može da se opiše u skladu sa njom. Svaki sledeći fazni prelaz izaziva dodatne modifikacije kristalne rešetke, tako da se blago izmenjena kristalna struktura IC faze transformiše u NC strukturu koja se sastoji od IC domena razdvojenih C zidovima, koja se zatim pretvara u C-CDW superstrukturu [Slika 3.11].



Slika 3.10: (a) Kristalna struktura normalne faze  $1T$ -TaS<sub>2</sub>. (b) Prikaz „Davidovih zvezda” sa jednim od načina pakovanja. (c) Tri najverovatnija načina pakovanja C-CDW kristalne strukture  $1T$ -TaS<sub>2</sub>. Slika (a) preuzeta je iz [146], slika (b) iz [147], a slika (c) iz [148].

Od svih CDW faza, C faza ima najjednostavniju kristalnu strukturu koja se sastoji od dva koncentrična prstena šest Ta atoma koji su blago privučeni ka središnjem Ta atomu formirajući tzv. „Davidove zvezde” [Slika 3.10(b) i Slika 3.11(a)]. „Davidove zvezde” pakuju se duž  $c$  ose u  $\sqrt{13}a \times \sqrt{13}a \times 13c$  CDW superstrukturu, koja se opisuje sa tri CDW vektora koji međusobno obrazuju uglove od  $120^\circ$ , i koji su zarotirani za  $13.9^\circ$  u odnosu na kristalne vektore primitivne ćelije [138, 149]. S obzirom na to da način pakovanja „Davidovih zvezda” u superstrukturu izuzetno utiče na svojstva materijala, značajan trud uložen je u razrešenje ove misterije. Naime, postoji 13 mogućnosti pakovanja samo jednog

sloja na jednu od 13 ivica svakog Ta klastera [150]. Kako je broj mogućih konfiguracija izuzetno velik, način pakovanja, te samim tim i mehanizam iza formiranja superstrukture, ostaje nerazjašnjen i predstavlja jedno od pitanja na koje bi buduća istraživanja trebalo da ponude odgovor. Najverovatniji načini slaganja zvezda u C-CDW kristalnu strukturu prikazani su na slikama 3.10(b) i 3.10(c).

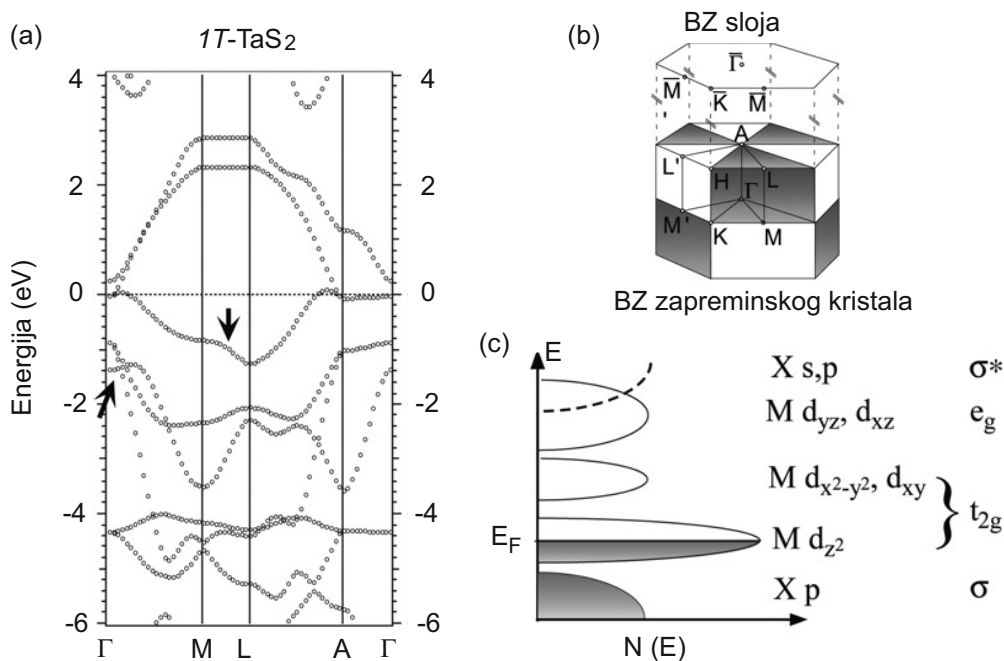


Slika 3.11: (a) C-CDW, (b) NC-CDW i (c) IC-CDW faza  $1T$ -TaS<sub>2</sub>. Slika je preuzeta iz [139].

### 3.2.1.2 Transportna svojstva $1T$ -TaS<sub>2</sub>

U jonskoj slici konfiguracija Ta atoma je  $5d^36s^2$ , a halogeni S atom, koji se odlikuje velikim afinitetom prema elektronima, ima  $s^2p^4$  konfiguraciju. U ovoj konfiguraciji halogenom atomu fale dva elektrona do potpuno popunjene ljuske [146]. To znači da, po formulskoj jedinici, četiri Ta elektrona iz  $d$  ili  $s$  ljuske mogu biti privučena od strane dva S atoma. U ovakvom sistemu, svojstva materijala zavise od stepena popunjenosti najnižeg  $d$  nivoa. Naravno, modifikacija istih od strane hibridizacije ne može biti zanemarena, ali eksperimenti sugerišu da je broj  $d$  elektrona taj koji igra najbitniju ulogu u fundamentalnim svojstvima ovih kvazi-2D materijala. Kako nestabilnost sistema zavisi od broja elektrona na Fermi nivou, usled smanjenog ili povećanog ekraniranja, TaS<sub>2</sub>, dihalogenid prelaznog metala sa najtežim metalom i najlakšim halogenidom, predstavlja najnestabilniji od njih. Samim tim ne iznenađuje činjenica da  $1T$ -TaS<sub>2</sub> ima najkompleksniji fazni dijagram među svim dihalogenidima prelaznih metala [146]. Proračuni zonske strukture, predstavljeni na slici 3.12, potvrđuju da su šest najnižih zona dominantno  $sp$  halogene S zone. One su praćene delimično popunjenim  $d$  zonama atoma prelaznog metala. Pet  $d$  zona se cepa na viša dubletna i niža tripletna stanja,  $e_g$  i  $t_{2g}$ , redom, usled oktaedarskih koordinata Ta atoma. Kako orbitale  $e_g$  interaguju sa okolnim halogenim atoma, njihove vezivne energije su veće nego u slučaju  $t_{2g}$  orbitala [146].





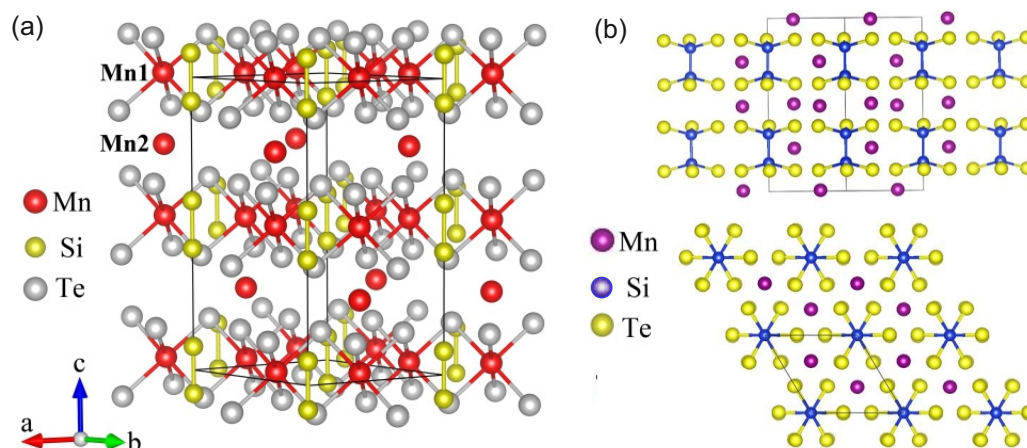
Slika 3.12: (a) Proračuni zonske strukture. (b) Brilluena zona sloja i slojevitog kristala sa naznačenim tačkama visoke simetrije za 1T strukturu. (c) Gustina stanja na orbitalama jonske strukture. Slika je preuzeta iz [146].

Na osnovu izložene analize može se reći da je elektronska konfiguracija  $1T\text{-TaS}_2$   $d^1$  konfiguracija. Kako se svaki sloj  $1T\text{-TaS}_2$  sastoji od Ta atoma smeštenih između dve trougaone rešetke sačinjene od S atoma,  $d^1$  konfiguracija je nestabilna i omogućava formiranje CDWa [148]. U C-CDW fazi, u kojoj dolazi do pojave „Davidovih zvezda”, Ta jon koji se nalazi u središtu jedne takve zvezde ima polupopunjena stanja na polovini zonskog procepa. Veruje se da su ta stanja odgovorna za poluprovodnički karakter C-CDW faze  $1T\text{-TaS}_2$  [148]. Kako su sve ostale CDW faze koje se javljaju u dihalkogenidima prelaznih metala metalne, otkriće CDW faze sa poluprovodničkim svojstvima dovelo je do još opsežnijih ispitivanja električnih svojstava  $1T\text{-TaS}_2$ . Kao rezultat ovih istraživanja izdvojili su se scenariji u kojima opažena poluprovodnička svojstva potiču od Mot–Hubardovih elektron–elektron korelacija, ili su posledica nepravilnog pakovanja orbitala u C-CDW fazi [147, 147, 151]. U prvom slučaju, pojedinačni  $5d$  elektroni, od kojih svaki potiče iz različite „Davidove zvezde”, nalaze se unutar polupopunjene uske provodne zone. Kao posledica dovoljno jake Kulonove odbojne sile dolazi do pretpostavljenog Mot–Hubard prelaza sa preklapanjima Hubardovih podzona [147, 152, 153], koji je zatim praćen metal–izolator prelazom. Ova dva simultana prelaza odgovorna su za poluprovodnička transportna svojstva [154, 155]. Ovo neočekivano svojstvo  $1T\text{-TaS}_2$  omogućilo je realizaciju eksperimentalnih studija usmerenih ka dubljem razumevanju metal–izolator prelaza, odnosno Mot–Hubardove fizike. Bitno je pomenuti da se uz otvaranja CDW procepa, karakterističnog za sve materijalime u kojima dolazi do formiranja CDWa, u literaturi prijavljuje i postojanje dodatnog procepa u okolini  $\Gamma$  tačke Brilluene zone, koji se manifestuje kao posledica Mot–Hubard prelaza [156, 157].

### 3.3 $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$

Kristali  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  su prvi put sintetisani 1985. godine [158]. Premda je od tada prošlo 35 godina, jako malo istraživanja je odrađeno na ovom materijalu, od kojih većina datira iz poslednje 4 godine. Iznenadno skorašnje interesovanje za  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  može se objasniti njegovom sličnošću sa  $\text{CrSiTe}_3$ , novootkrivenim kvazi-2D materijalom sa kratkodometnim magnetnim uređenjem koje je posledica jake spin–fonon interakcije [159]. Dosadašnji rezultati ukazuju na to da je  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  izolatorski ferimagnetik sa Kirijevom temperaturom između 74 i 78 K [160, 161, 162, 163], te kao takav predstavlja idealnu platformu za magnetooptičke uređaje i ispitivanje niskodimenzionog magnetizma [164, 165].

#### 3.3.1 Kristalna struktura $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$

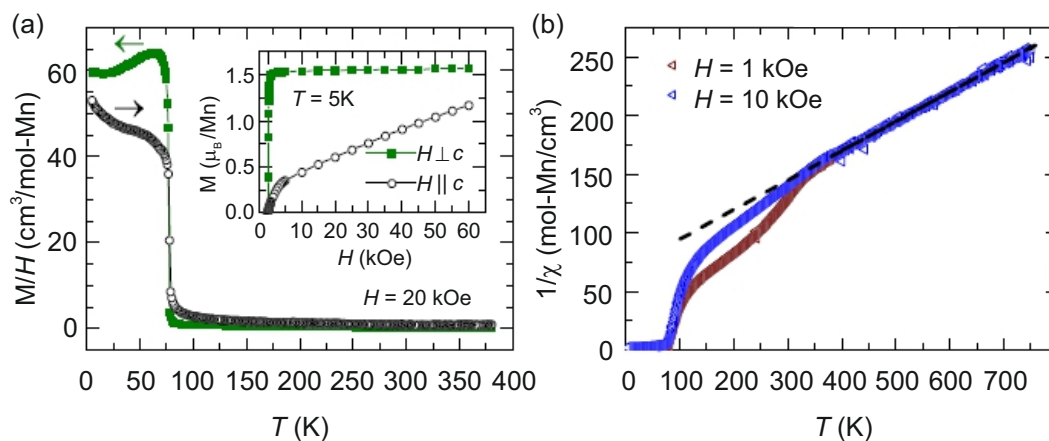


Slika 3.13: (a) Kristalna struktura  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ . (b) Kristalna struktura  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  gledana bočno duž  $c$  ose i gledana u  $ab$  ravni. Slika (a) je preuzeta iz [160], a slika (b) iz [166].

Na svim eksperimentalno dostupnim temperaturama  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  kristališe u trikliničnu kristalnu strukturu koja se opisuje prostornom grupom simetrije  $P\bar{3}1c$  [Slika 3.13] [158, 160]. Mn i parovi Si atoma smešteni su u stranice oktaedra, dok se Te atomi slažu u skladu sa heksagonalnim zatvorenim pakovanjem duž  $c$  ose. Rastojanje između dva uzastopna Te atoma je  $c/4$ . Oktaedar koji sadrži Mn1 atome okružen je sa tri oktaedra koji sadrže parove Si atoma i sa tri oktaedra koji sadrže Mn1 atome, dok je oktaedar koji sadrži Mn2 atome okružen sa šest praznih oktaedara [Slika 3.13]. Duž  $c$  ose, oni se pakuju tako da sloj potpuno popunjenih Mn1 ili Si oktaedara prati sloj Mn2 oktaedara, pa tako redom. Dužine veza između Mn–Te, Si–Si i Si–Te atoma su, redom, 2,93 Å, 2,32 Å i 4,17 Å [158].

### 3.3.2 Magnetna svojstva $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$

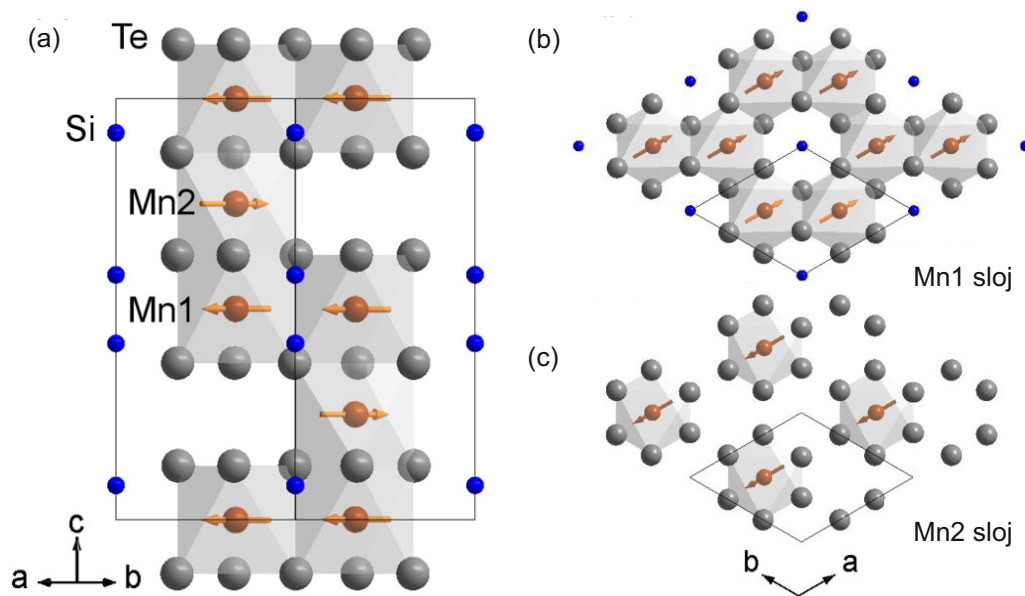
Nekoliko različitih eksperimentalnih studija usredsređenih na ispitivanje magnetnih svojstava  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  složile su se da je u pitanju ferimagnetnik sa Kirijevom temperaturom  $T_C \sim 74$  K [160, 161, 162, 163]. Na slici 3.14 prikazani su podaci iz [163] dobijeni merenjem magnetizacije pri jačini polja od  $H = 20$  kOe. Temperaturska zavisnost magnetizacije ukazuje na magnetni fazni prelaz na oko 74 K, međutim, ono na šta treba obratiti posebnu pažnju u ovim rezultatima jeste temperaturska zavisnost  $1/\chi$ . Naime, u pomenutoj zavisnosti primećeno je odstupanje od visokotemperaturnog modela na temperaturama ispod 330 K [slika 3.14(b)], koje potiče od magnetne anizotropije koja se javlja na oko 330 K. Kako je primećena anizotropija ista kao i anizotropija ferimagnetne faze  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ , pretpostavka je da ista potiče od malog, ali nezanemarljivog, feromagnetnog doprinosa u temperaturskom ospegu od  $T_C$  do 330 K [163]. Isti zanimljiv rezultat primećen je u magnetizacionim merenjima Y. Ni i saradnika [167]. Kao objašnjenje neobičnog ponašanja  $M/H$  krive, Y. Liu i saradnici su predložili scenario u kom odstupanje od očekivane zavisnosti potiče od niskodometnog uređenja ili prisustva korelisanih ekscitacija u paramagnetnoj oblasti [160]. Kako temperaturska zavisnost  $c$  parametra kristalne rešetke pokazuje odstupanje od očekivane zavisnosti na temperaturama iznad 300 K, pretpostavlja se da u ovom materijalu postoji sparivanje magnetnog faznog prelaza na 330 K i kristalne rešetke [163]. Na osnovu izložene kratke diskusije da se zaključiti da jasno definisan odgovor na pitanje anomalnog ponašanja magnetizacije, u oblasti temperature oko 330 K, još uvek ne postoji, te da isto iziskuje dodatni trud i resurse kako bi se na njega odgovorilo.



Slika 3.14: (a) Magnetizaciona merenja pri jačini polja  $H = 20$  kOe. (b) Temperaturska zavisnost  $1/\chi$ . Odstupanje od očekivanog ponašanja ispod 330 K ukazuje na postojanje magnetnih doprinosa iznad  $T_C$ . Leva i desna skala na obe slike su iste. Slika je preuzeta iz [163].

Na osnovu rezultata dobijenih u eksperimentu difrakcije neutronima [163] zaključeno je da je spinska struktura  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  dobijena kombinacijom paralelno poravnatih Mn1

i antiparalelno poravnatih Mn2 momenata. Vrednost magnetnih momenata ista je za sve Mn atome. Magnetni momenti primarno leže u **ab** ravni [163]. Spinska struktura  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ , kao i uređenje spinova u Mn1 i Mn2 slojevima, prikazana je na slici 3.15.



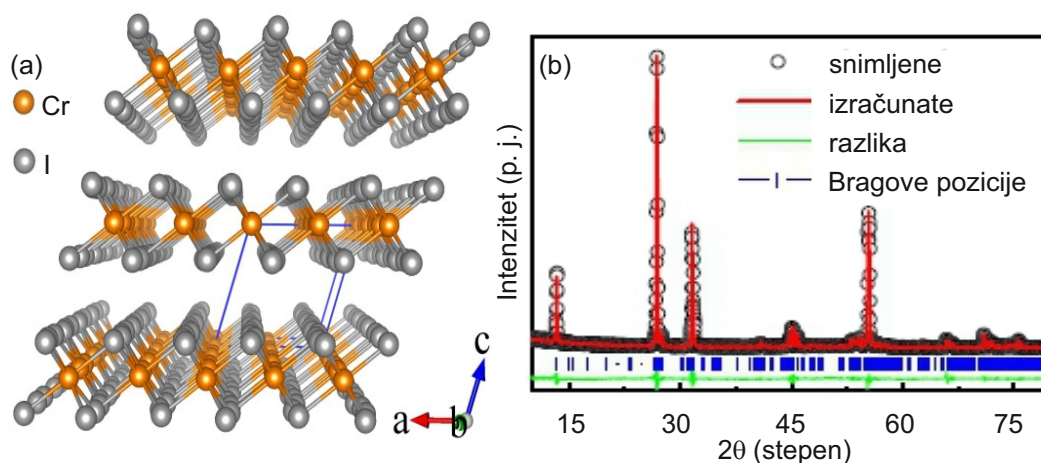
Slika 3.15: (a) Spinska struktura  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ . (b) Uređenje magnetnih momenata u Mn1 sloju. (c) Uređenje magnetnih momenata u Mn2 sloju. Slika je preuzeta iz [163].

Eksperimentalno posmatrano, nema sumnje da je osnovno magnetno uređenje  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  ferimagnetno, međutim, teorijski proračuni, iako potvrđuju ferimagnetno osnovno stanje, daju izuzetno komplikovan sistem u kom se tri konkurentna magnetna stanja takmiče sa osnovnim ferimagnetnim stanjem. Ovo takmičenje, koje je posledica antiferomagnetnih interakcija razmene između tri najbliža Mn–Mn para, utiče na snižavanje Kiri-jeve temperature i, povećavajući uticaj fluktuacija na strukturu, dovodi do kratkodometnih korelacija iznad  $T_C$  [163]. Tri konkurentna uređenja su dva različita antiferomagnetna i novo ferimagnetno stanje. Energija prvog antiferomagnetnog stanja samo je za  $\Delta E = 19,1 \text{ meV/Mn}$  iznad energije osnovnog ferimagnetnog stanja [163].

# 4 Analiza faznog prelaza u $\text{CrI}_3$ metodom Ramanove spektroskopije

## 4.1 Sinteza i kristalna struktura

Slojeviti kristali  $\text{CrI}_3$  korišćeni u ovom istraživanju narastani su CVT (*chemical vapor transport*) metodom. U procesu narastanja korišćena je smeša sačinjena od praha hroma čistoće 99,95% i dehidriranih kuglica joda čistoće 99,99%, sa molarnim odnosom 1:3 korišćenih hemijskih elemenata. Tako napravljena smeša zatvorena je unutar evakuisane kvarcne cevi, koja je zatim stavljena u višezonsku peć u kojoj je stajala sedam dana. Zona izvora zagrevana je na  $650^\circ$ , dok su temperature srednje i treće zone narastanja, redom,  $550^\circ$  i  $600^\circ$ .



Slika 4.1: (a) Visokotemperaturna kristalna struktura  $\text{CrI}_3$ . (b) XRD šablon  $\text{CrI}_3$  praha na sobnoj temperaturi. Bragove refleksije prostorne grupe  $C2/m$  su date vertikalnim linijama. Slika je preuzeta iz [109].

Kako bi se utvrdila kristalna struktura tako narastanih uzoraka urađen je XRD eksperiment. U te svrhe korišćen je Rigaku Miniflex difraktometar sa  $\text{Cu } K\alpha$  izvorom zračenja ( $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ). Osnovna analiza je urađena korišćenjem energetski-razložene spek-

troskopije X zračenja unutar JEOL LSM-6500 skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Na osnovu dobijenih XRD šablona utvrđeno je da je visokotemperaturska kristalna struktura  $\text{CrI}_3$  monoklinična  $\text{AlCl}_3$  tipa (prostorna grupa simetrije  $C2/m$ ). Ovi rezultati predstavljeni su na slici 4.1.

Detaljnije objašnjenje metode narastanja, tumačenje XRD rezultata, kao i ispitivanje magnetnih svojstava korišćenih kristala  $\text{CrI}_3$  moguće je pronaći u referenci [109].

Narastanje, XRD eksperiment i ispitivanje magnetnih svojstava kristala  $\text{CrI}_3$  urađeni su od strane prof. dr Čedomira Petrovića i saradnika u Brukhejven nacionalnoj laboratoriji u Sjedinjenim Američkim Državama.

## 4.2 Teorijski proračuni

Kako bi se utvrdila konzistentnost između eksperimentalnih rezultata i postojećih teorijskih saznanja pogodno je uporediti eksperimentalno dobijene vrednosti parametara sa numerički proračunima istih. U svrhu dobijanja teorijskih energija fonona za određenu kristalnu strukturu ispitivanog materijala korišćeni su proračuni bazirani na teoriji gustine funkcionala (*density-functional theory*).

Za potrebe istraživanja koje će biti prezentovano u ovom poglavlju, DFT proračuni rađeni su u softverskom paketu Quantum Espresso [168] sa PWA pseudopotencijalom [169, 170] i PBE izmensko-korelisanim funkcionalom [171]. Uzorkovanje Brillueneve zone izvršeno je Monkhorst–Pak  $8 \times 8 \times 8$  mrežom. Ova mreža centrirana je oko  $\Gamma$ -tačke Brillueneve zone. Ograničenja energije za gustinu naelektrisanja i talasne funkcije postavljene su redom na 425 Ry i 85 Ry. S obzirom na to da LDA i GGA funkcionali ne uključuju dugodometne sile između slojeva, Grimme-D2 korekcija [172] je korišćena kako bi se opisala van der Valsova sila u sistemu. Korišćenje ove korekcije ima pozitivan uticaj na tačnost izračunatih parametara kristalne rešetke, koji su dobijeni optimizacijom položaja atoma u jediničnoj ćeliji dok vrednost među-atomskih sila nije dostigla vrednost manju od  $10^{-6}$  Ry/Å. Učestanosti fonona u  $\Gamma$ -tački Brillueneve zone računane su u okviru istog softverskog paketa, korišćenjem metoda linearnog odziva. Svi proračuni su rađeni pod pretpostavkom da je temperatura sistema  $T = 0$  K, a da su prostorne grupe simetrija visokotemperaturske i niskotemperaturske kristalne strukture  $\text{CrI}_3$ , redom,  $C2/m$  i  $R\bar{3}$ . Podsećajući da je primarna svrha rezultata dobijenih numeričkim proračunima ukazivanje na slaganje ili odstupanje prezentovanih eksperimentalnih rezultata i njihovih teorijskih predikcija, oni će biti predstavljeni u okviru poglavlja u kojima će se diskutovati o rezultatima Ramanovog eksperimenta.

Numeričke kalkulacije rezultat su rada dr Jelene Pešić i Andrijane Šolajić iz Centra za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku.

### 4.3 Dinamika rešetke

Dinamika rešetke  $\text{CrI}_3$  ispitivana je metodom Ramanove spektroskopije. U te svrhe korišćena je eksperimentalna postavka u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku u Beogradu, predstavljena u poglavlju 2.4.2. Korišćeni Tri Vista 557 spektrometar podešen je da radi u oduzimajućem režimu sa kombinacijom difrakcionih rešetki 1800/1800/2400 zarez/mm. Eksperiment je vršen u geometriji rasejanja unazad. Kako bi se izbegli doprinosi nečistoća i oksida u spektrima, uzorak je cepan pre stavljanja u helijumski kriostat. Vodilo se računa o tome da se uzorak unutar kriostata smešta tako da se kristalografska  $c$  osa poklapa sa pravcem upadnog zračenja. Temperaturna merenja obuhvatila su temperature u opsegu od 100 K do 300 K. Temperaturni zavisna merenja vršena su u visokom vakuumu ( $10^{-6}$  mbar). Svi prezentovani spektri korigovani su za Boze faktor.

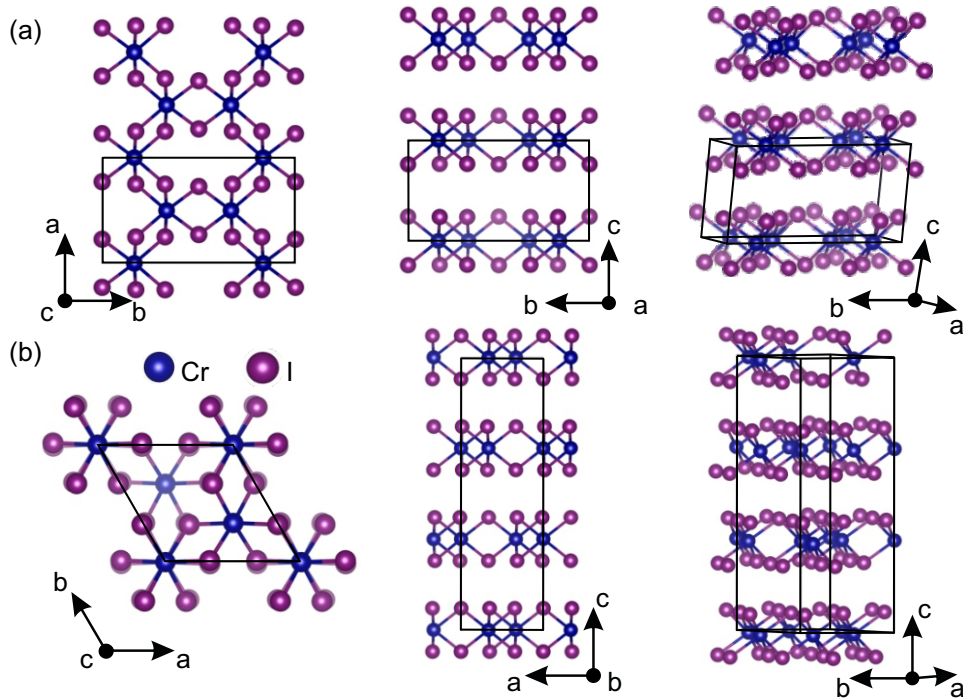
Na osnovu rezultata XRD eksperimenata, koji su detaljno predstavljeni u poglavljima 3.1.1.1 i 4.1, utvrđeno je da na sobnoj temperaturi  $\text{CrI}_3$  kristališe u monokliničnu strukturu  $\text{AlCl}_3$  tipa, koja se opisuje prostornom grupom simetrije  $C2/m$ . Ova kristalna struktura se na temperaturi od oko 220 K transformiše u romboedarsku  $R\bar{3}$  [103, 109]. Glavna razlika između ove dve strukture potiče od različitog načina pakovanja gotovo istovetnih  $\text{CrI}_3$  slojeva. Naime, u monokliničnoj kristalnoj strukturi slojevi se pakuju duž  $a$  ose tako da se položaji tek svakog četvrog Cr atoma poklapaju.

	Prostorna grupa $R\bar{3}$		Prostorna grupa $C2/m$	
	Teorija	Eksperiment [109]	Teorija	Eksperiment [109]
$a$ (Å)	6.87	6.85	6.866	6.6866
$b$ (Å)	6.87	6.85	11.886	11.856
$c$ (Å)	19.81	19.85	6.984	6.966
$\alpha$ (deg)	90	90	90	90
$\beta$ (deg)	90	90	108.51	108.68
$\gamma$ (deg)	120	120	90	90

Tabela 4.1: Teorijske i eksperimentalne vrednosti parametara rešetke  $\text{CrI}_3$  u viskotemperaturnoj  $C2/m$  i niskotemperaturnoj  $R\bar{3}$  fazi.

Spuštanjem temperature i prelaskom iz monoklinične u romboedarsku strukturu, pakovanje  $\text{CrI}_3$  slojeva u kristalnoj strukturi se menja i to tako da su Cr atomi jednog sloja smešteni tačno iznad centra praznog dela mreže saća sačinjene od dva susedna sloja. Strukturni fazni prelaz dovodi do malih izmena van der Valsove interakcije među slojevima i njihovog rastojanja. Visokotemperaturna i niskotemperaturna kristalna struktura  $\text{CrI}_3$  predstavljene su šematski na slici 4.2(a) i 4.2(b). Odgovarajući kristalografski parametri predstavljeni u tabeli 4.3. Na osnovu podataka prikazanih u tabeli može se videti veoma

dobro slaganje teorijski izračunatih i eksperimentalnih parametara rešetke.



Slika 4.2: Šematski prikaz (a) visokotemperaturske  $C2/m$  i (b) niskotemperaturske  $R\bar{3}$  kristalne strukture CrI<sub>3</sub>.

### 4.3.1 Polarizaciona zavisnost: Assignacija fonona u Ramanovim spektrima

Prva eksperimentalna merenja rađena na CrI<sub>3</sub> izvršena su na temperaturi od 300 K. Kako je na osnovu rezultata XRD eksperimenta na merenim kristalima utvrđena kristalna struktura AlCl<sub>3</sub> tipa, kojoj odgovara prostorna grupa simetrije  $C2/m$ , očekivano je da se u ramanskim spektrima vide modovi različite polarizacione zavisnosti. Naime, na osnovu faktor-grupa analize moguće je odrediti jedinstvenu raspodelu fononskih modova, koja je određena prostornom grupom simetrije i brojem atoma u jediničnoj ćeliji. Kako je broj formulskih jedinki po jediničnoj ćeliji  $Z = 6$ , a prostorna grupa simetrije  $C2/m$ , predviđena raspodela fononskih modova za visokotemperatursku fazu CrI<sub>3</sub> je

$$\Gamma_{Raman} = 6A_g + 6B_g, \quad (4.1)$$

$$\Gamma_{IR} = 5A_u + 7B_u, \quad (4.2)$$

$$\Gamma_{acoustic} = A_u + 2B_u. \quad (4.3)$$



U tabeli 4.2 prikazane su pozicione simetrije atoma (*Wyckoff* pozicije) i njihovi doprinosi fononima iz  $\Gamma$ -tačke, ireducibilne reprezentacije i odgovarajući Ramanovi tenzori.

Prostorna grupa simetrije: $R\bar{3}$		Prostorna grupa simetrije: $C2/m$	
Atomi	Ireducibilne reprezentacije	Atomi	Ireducibilne reprezentacije
Cr (6c)	$A_g + A_u + E_g + E_u$	Cr (4g)	$A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$
I (18f)	$3A_g + 3A_u + 3E_g + 3E_u$	I (4i)	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$
		I (8j)	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$

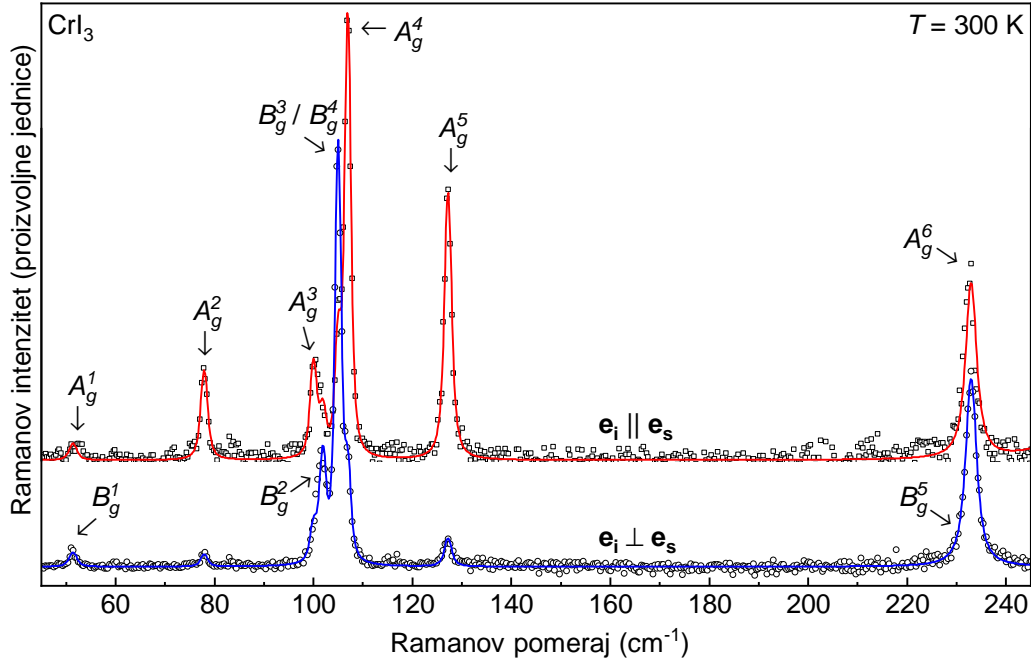
  

$A_g = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$	$A_g = \begin{pmatrix} a & & d \\ & c & \\ d & & b \end{pmatrix}$
${}^1E_g = \begin{pmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & \end{pmatrix}$	$B_g = \begin{pmatrix} & e & \\ e & & f \\ f & & \end{pmatrix}$
${}^2E_g = \begin{pmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & \end{pmatrix}$	

Tabela 4.2: Pozicione simetrije Cr i I atoma, i njihov doprinos fononima iz  $\Gamma$ -tačke za niskotemperaturnu  $R\bar{3}$  i visokotemperaturnu  $C2/m$  fazu. Ramanovi tenzori odgovarajuće prostorne grupe predstavljeni su u donjim redovima tabele.

Dakle, na osnovu faktor-grupa analize očekivani broj Raman aktivnih fonona je dvanaest ( $6A_g+6B_g$ ). Ako se pogledaju Ramanovi tenzori  $A_g$  i  $B_g$  modova, pozivajući se na relaciju za određivanje intenziteta Raman aktivnog moda predstavljenu u poglavlju 2.2.1, lako se zaključuje da su  $A_g$  modovi opservabilni samo u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji, dok su  $B_g$  modovi opservabilni samo u ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji za sve orijentacije uzorka.

Oslanjajući se samo na ovu prostu analizu, za očekivati je da asignacija snimljenih spektara bude prilično jednostavna. Međutim, kao što je moguće primetiti na slici 4.3, na kojoj su predstavljeni spektri dobijeni u paralelnoj i ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji na  $T = 300$  K, energije fononskih  $A_g$  i  $B_g$  modova su skoro pa nerazlučivo bliske. Da bi se utvrdio tačan broj modova, kao i odgovarajuće energije svakog od njih, spektri snimljeni u dve polarizacione konfiguracije analizirani su istovremeno. To je postignuto korišćenjem funkcije posebno dizajniranog da modeluje sve fononske linije u spektrima. Pomenuta funkcija sačinjena je od dvanaest linija Voitovog profila, i to tako da šest od njih opisuje linije koje odgovaraju  $A_g$  simetrijskim modovima, dok preostale opisuju fononske linije  $B_g$  simetrije. Kako se oba spektra simultano analiziraju modelovanje je vršeno sa deljenim parametrima fononskih linija, i to tako da su pozicije i širine pikova povezane, a jedini nepovezani parametar je površina pika, koja za  $A_g$ , odnosno  $B_g$ , simetrijske modove postaje nula u spektrima u ukrštenoj, odnosno u paralelnoj polarizaciji. Na taj način je omogućeno uspešno razdvajanje modova bliskih po energiji, te samim tim i njihova asignacija. Rezultat korišćenja ovakvog modela, kao i asignacija eksperimentalnih modova, predstavljeni su na slici 4.3. Tačnu listu fononskih energija i njihovo poređenje sa teorijski izračunatim vrednostima za  $C2/m$  prostornu grupu simetrije moguće je pronaći u tabeli 4.3. Zbog ograničene rezolucije korišćenog spektrometra, nije moguće odvojiti



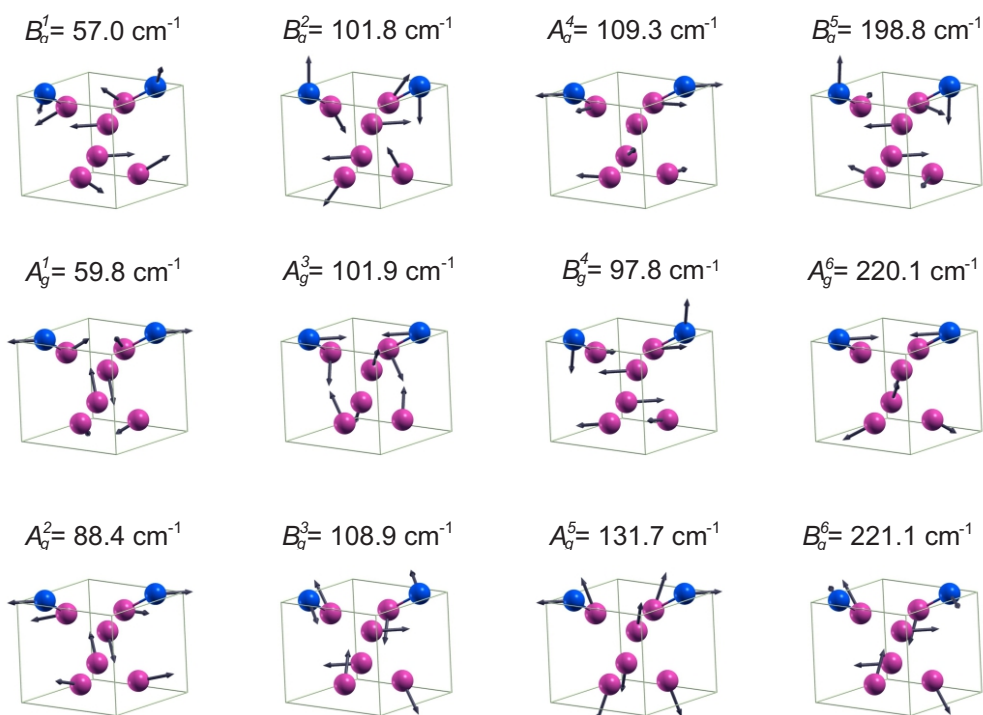
Slika 4.3: Ramanski spektri visokotemperaturske  $C2/m$  kristalne strukture  $\text{CrI}_3$  mereni u paralelnoj (kvadrati) i ukrštenoj polarizacionoj (krugovi) konfiguraciji. Fononske linije modelovane su Voitovim profilima. Spektri su analizirani simultano.

i precizno odrediti energije  $B_g^3$  i  $B_g^4$  modova, dok  $B_g^5$  simetrijski mod nije moguće uočiti u spektrima, najverovatnije zbog njegovog isuviše malog intenziteta. Teorijski dobijeni atomski pomeraži  $A_g$  i  $B_g$  modova predstavljeni su na slici 4.4.

Prostorna grupa $R\bar{3}$				Prostorna grupa $C2/m$		
Sim.	Eksp. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Teor. ( $\text{cm}^{-1}$ )		Sim.	Eksp. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Teor. ( $\text{cm}^{-1}$ )
$E_g^1$	54.1	59.7	$\rightleftharpoons$	$B_g^1$	52.0	57.0
$A_g^1$	73.33	89.6	$\longrightarrow$	$A_g^1$	53.6	59.8
$E_g^2$	102.3	99.8	$\rightleftharpoons$	$A_g^2$	78.6	88.4
$E_g^3$	106.2	112.2	$\rightleftharpoons$	$A_g^3$	101.8	101.9
$A_g^2$	108.3	98.8	$\longrightarrow$	$B_g^2$	102.4	101.8
$A_g^3$	128.1	131.1	$\longrightarrow$	$B_g^3$	106.4	108.9
$A_g^4$	-	195.2	$\longrightarrow$	$A_g^4$	108.3	109.3
$E_g^4$	236.6	234.4	$\rightleftharpoons$	$B_g^4$	106.4	97.8
				$A_g^5$	128.2	131.7
				$B_g^5$	-	198.8
				$A_g^6$	234.6	220.1
				$B_g^6$	235.5	221.1

Tabela 4.3: Simetrije fonona, eksperimentalne i teorijske energije fonona za niskotemperaturnu  $R\bar{3}$  i visokotemperaturnu  $C2/m$  fazu  $\text{CrI}_3$ . Eksperimentalne vrednosti energije fonona određene su na 100 K i 300 K za  $R\bar{3}$  i  $C2/m$  fazu, redom, dok su teorijske vrednosti računane za  $T = 0$  K. Strelice predstavljaju vezu između modova dve faze.

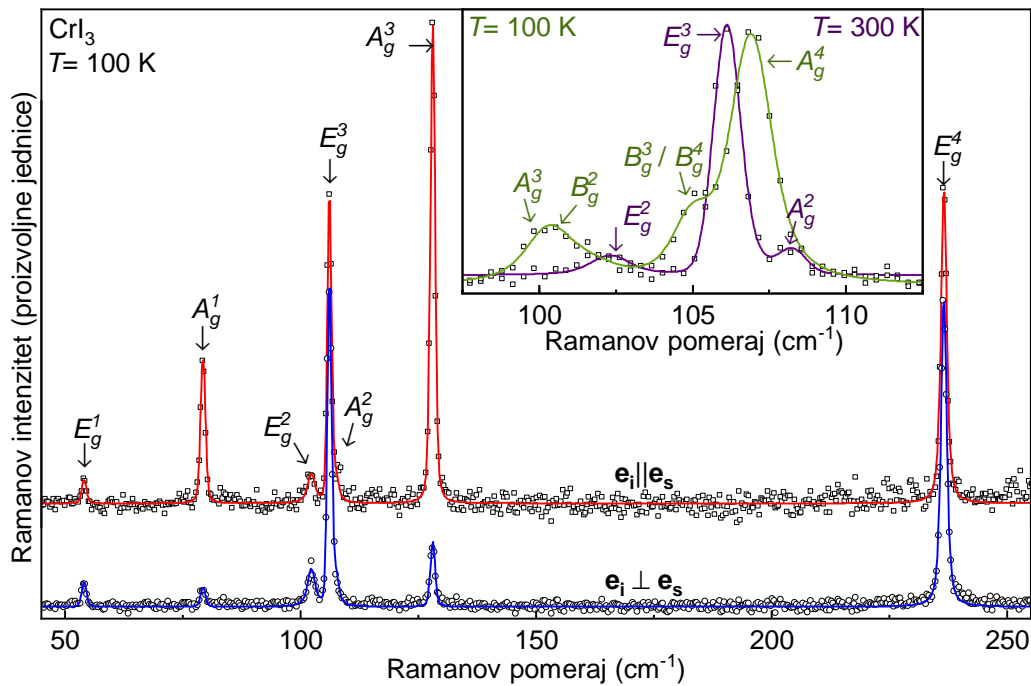
Kako je razlika između teorijskih proračuna fononskih energija za  $C2/m$  prostornu grupu simetrije i energija fonona primećenih u Ramanovom eksperimentu manja od 10%, može se reći da je jedan od prvih zaključaka donetih na osnovu predstavljenog istraživanja na slojevitim kristalima  $\text{CrI}_3$  potvrda da na sobnoj temperaturi  $\text{CrI}_3$  kristališe u kristalnu strukturu prostorne grupe simetrije  $C2/m$ . Snišavanjem temperature ispod prijavljene temperature faznog prelaza lako je utvrditi da li dolazi do promene u spektrima, koje bi bile posledica faznog prelaza u  $\text{CrI}_3$ . Dodatno, poznavajući obe kristalne strukture, odnosno odgovarajuće prostorne grupe simetrije, moguće je odrediti simetriju pojedinačnih slojeva  $\text{CrI}_3$ . Kako osobine slojevitih materijala najčešće zavise od osobina njihovih pojedinačnih slojeva, neupitan je značaj poznavanja njihove simetrije.



Slika 4.4: Atomski pomeraji Raman aktivnih  $A_g$  i  $B_g$  modova monoklinične strukture  $\text{CrI}_3$ . Primitivna jedinična ćelija predstavljena je sivim linijama, a Cr i I atomi, redom, plavim i ljubičastim sferama. Dužine linija sa strelicama odgovaraju kvadratnim korenima međuatomskih sila.

Kada se temperatura uzorka spusti na 100 K dobijaju se spektri predstavljeni na slici 4.5. Na prvi pogled, poređenjem spektara predstavljenih na slikama 4.3 i 4.5, sem očekivanog većeg intenziteta spektara snimljenih na 100 K, ne pronalazi se ništa što ukazuje na prijavljeni fazni prelaz. Međutim, ukoliko bismo se usredsredili na deo spektra sa najvećim brojem fononskih linija, kao što je to prikazano u umetku slike 4.5, primetna je razlika u položajima i broju pikova. S obzirom na to da su spektri mereni pri istim uslovima, kao i da su sva merenja vršena na istim kristalima, jedini uzročnik ove razlike može biti strukturni fazni prelaz.

Kako bi se utvrdila tačna simetrija niskotemperaturske faze, i u skladu sa njom izvršila asignacija fononskih modova predstavljenih na slici 4.4, dobijeni eksperimentalni rezultati



Slika 4.5: Ramanski spektri visokotemperaturske  $R\bar{3}$  kristalne strukture  $\text{CrI}_3$  mereni u paralelnoj (kvadrati) i ukrštenoj polarizacionoj (krugovi) konfiguraciji. Fononske linije modelovane su Voitovim profilima. Poređenje spektara dobijenih na  $T = 100$  K i  $T = 300$  K u spektralnoj regiji od  $100$  do  $115$   $\text{cm}^{-1}$  prikazano je u umetku.

analizirani su u skladu sa pretpostavljenom  $R\bar{3}$  prostornom grupom simetrije. Na osnovu faktor-grupa analize očekivani broj fononskih moda za ovu prostornu grupu simetrije je:

$$\Gamma_{Raman} = 4A_g + 4E_g, \quad (4.4)$$

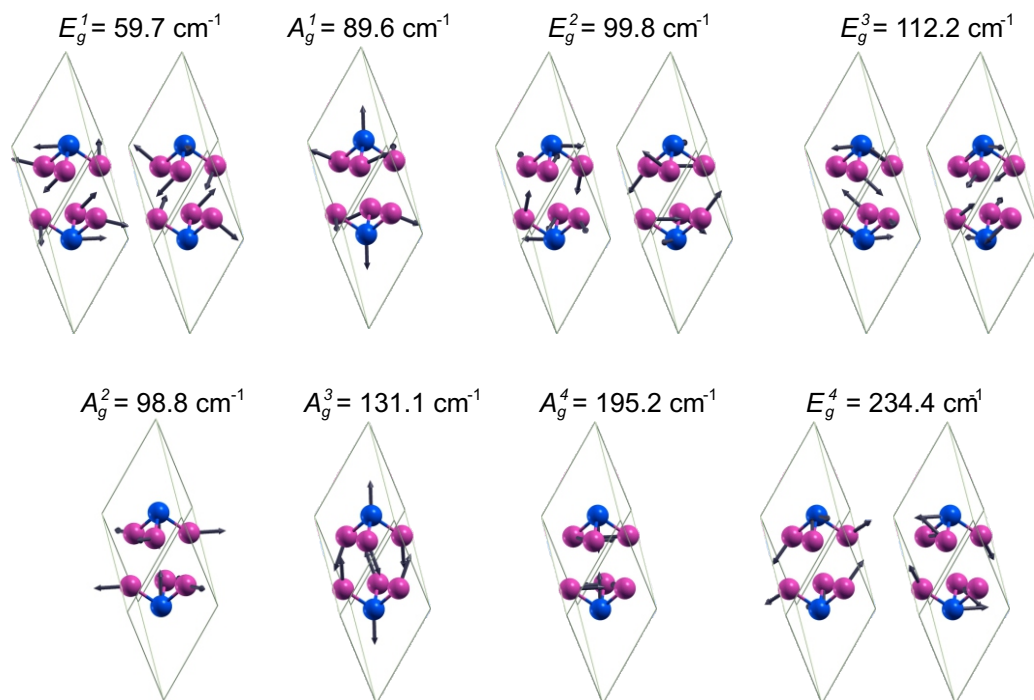
$$\Gamma_{IR} = 4A_u + 4E_u, \quad (4.5)$$

$$\Gamma_{acoustic} = A_u + E_u. \quad (4.6)$$

U tabeli 4.2 mogu se pronaći pozicione simetrije atoma i njihovi doprinosi fononima iz  $\Gamma$ -tačke, ireducibilne reprezentacije i odgovarajući Ramanovi tenzori za  $R\bar{3}$  prostornu grupu simetrije. Polarizaciona zavisnost  $A_g$  simetrijskih modova je takva da se isti javljaju isključivo u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji, dok je  $E_g$  modove moguće detektovati u spektrima merenim u obe polarizacione konfiguracije. Kao i u slučaju visokotemperaturskih spektara, spektri su analizirani istovremeno kako bi se omogućila uspešna asignacija modova i smanjile potencijalne greške. Na ovaj način dobijene vrednosti fononskih modova zapisane su u tabeli 4.3.

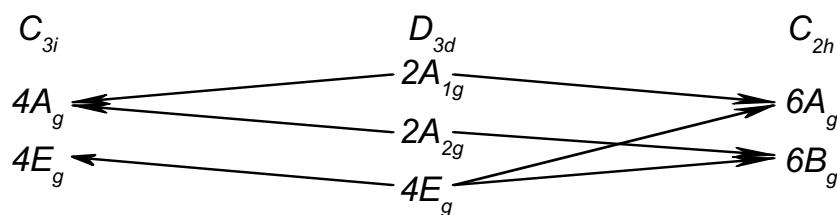
Pikovi koji se javljaju na oko  $54$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $102$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $106$   $\text{cm}^{-1}$  i  $235$   $\text{cm}^{-1}$  dodeljeni su  $E_g$  simetrijskim modovima. Preostali pikovi na oko  $78$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $108$   $\text{cm}^{-1}$  i  $128$   $\text{cm}^{-1}$  ponašaju se u skladu sa polarizacionom zavisnošću  $A_g$  simetrijskih modova. Iako  $A_g$  modovi ne bi trebalo da budu uočeni u spektrima u ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji, zbog lošeg poravnanja uzorka i/ili prisutnih defekata u merenom kristalu, najintenzivniji od njih

se pojavljaju u pomenutim spektrima. Kako teorijske energije fonona pokazuju dobro slaganje sa eksperimentalno dobijenim energijama, zaključuje se da se vibracije niske-temperatureske kristalne strukture mogu opisati u saglasnosti sa  $R\bar{3}$  prostornom grupom simetrije. Atomske pomerači  $A_g$  i  $E_g$  simetrijskih modova dobijeni teorijskim proračunima prikazani su na slici 4.6.



Slika 4.6: Atomske pomerači Raman aktivnih  $A_g$  i  $B_g$  modova romboedarske strukture  $\text{CrI}_3$ . Primitivna jednična ćelija predstavljena je sivim linijama, a Cr i I atomi, redom, plavim i ljubičastim sferama. Dužine strelicama odgovaraju kvadratnim korenima međuatomske sile.

Izloženi rezultati predstavljaju potvrdu prijavljenog strukturnog faznog prelaza između niske-temperatureske  $R\bar{3}$  i visoke-temperatureske  $C2/m$  strukture. Na prelasku iz jedne u drugu fazu dolazi do cepanja  $E_g$  modova na  $A_g$  i  $B_g$  simetrijske modove, dok romboedarski modovi  $A_g^2$  i  $A_g^4$  prelaze u monoklinične  $B_g$  modove. Veza između romboedarskih i monokliničnih modova istaknuta je u vidu strelica u tabeli 4.3.



Slika 4.7: Relacije usklađenosti simetrije sloja i simetrije kristalne strukture dve faze.

Pozivajući se na predstavljene rezultate o niske-temperatureskoj i visoke-temperatureskoj strukturi  $\text{CrI}_3$  moguće je odrediti simetriju pojedinačnih slojeva. Za opisivanje simetrije

sloja koristi se neka od 80 diperioidičnih grupa simetrije. Njih je moguće dobiti ukidanjem translacione invarijantnosti u pravcu normalnom na sloj [173]. Prijavljena simetrija  $\text{CrI}_3$  sloja  $R\bar{3}2/m$  [174] ne može u potpunosti da objasni simetriju kristala obe faze. Grupa koja je, na osnovu simetrijske analize, najkompatibilnija sa kristalnim strukturama visokotemperaturske i niskotemperaturske faze je  $P\bar{3}1/m$  ( $D_{3d}^1$ ). Ramani modovi  $D_{3d}$  grupe simetrije u potpunosti odgovaraju ramanskim modovima  $R\bar{3}$  i  $C2/m$  kristalne strukture. Korelacione veze između simetrije sloja i simetrija kristalnih struktura prikazane su na slici 4.7.

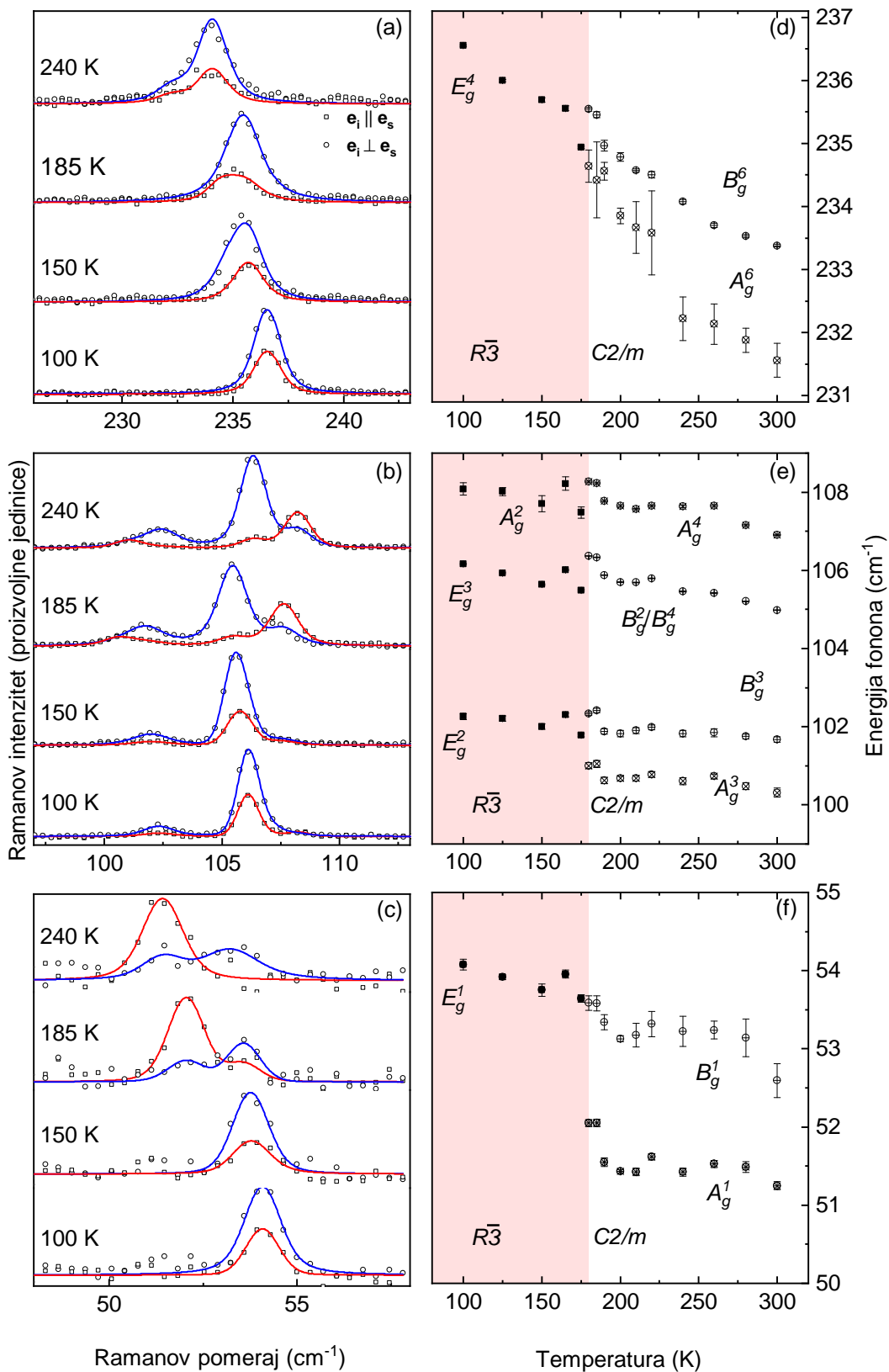
### 4.3.2 Temperaturska zavisnost: Određivanje temperature faznog prelaza

Nakon što je utvrđeno da u slojevitim kristalima  $\text{CrI}_3$  zaista dolazi do strukturnog faznog prelaza između niskotemperaturske  $R\bar{3}$  i visokotemperaturske  $C2/m$  faze, trebalo je ispitati na kojoj se on tačno temperaturi javlja i da li u ramanskim spektrima postoji nešto što bi ukazalo na koegzistenciju faza.

U tom cilju urađena su temperaturski zavisna merenja u rasponu temperatura od 100 K do 300 K. Kao što je prethodno objašnjeno, romboedarski  $E_g$  modovi se prilikom faznog prelaza cepaju na monoklinične  $A_g$  i  $B_g$  modove, dok romboedarski  $A_g$  modovi zadržavaju  $A_g$  simetriju i u visokotemperaturskoj fazi, ili se potpuno transformišu u monoklinične  $B_g$  modove. Kako je u spektrima mnogo lakše ispratiti pojavu dodatnih modova, kao posledicu cepanja  $E_g$  modova na dva nova moda iznad određene temperature, nego suptilne promene u temperaturskoj zavisnosti energija fonona i širine fononskih linija romboedarskih  $A_g$  modova, ovo poglavlje ćemo započeti nalizom temperaturske zavisnosti romboedarskih  $E_g$  modova.

Temperaturska zavisnost  $E_g$  modova prikazana je na slici 4.8. Ako krenemo od analize spektara na najnižoj eksperimentalnoj temperaturi, primećuje se da se do  $T \approx 180$  K  $E_g$  simetrijski modovi pomeraju ka nižim energijama. Na temperaturi  $T \approx 180$  K jasno je primetno cepanje romboedarskih  $E_g$  modova na monoklinične  $A_g$  i  $B_g$  modove. U spektrima merenim na temperaturi od 185 K nije moguće pronaći doprinose romboedarske faze. To je jasan pokazatelj da fazni prelaz gotovo trenutno izaziva strukturnu promenu. Shodno tome, koegzistencija dve faze je malo verovatna. Naravno, nemoguće je tvrditi da do koegzistencije dve faze ne dolazi u malom opsegu  $\pm 5$  K oko temperature faznog prelaza, koliko iznosi korak merenja.

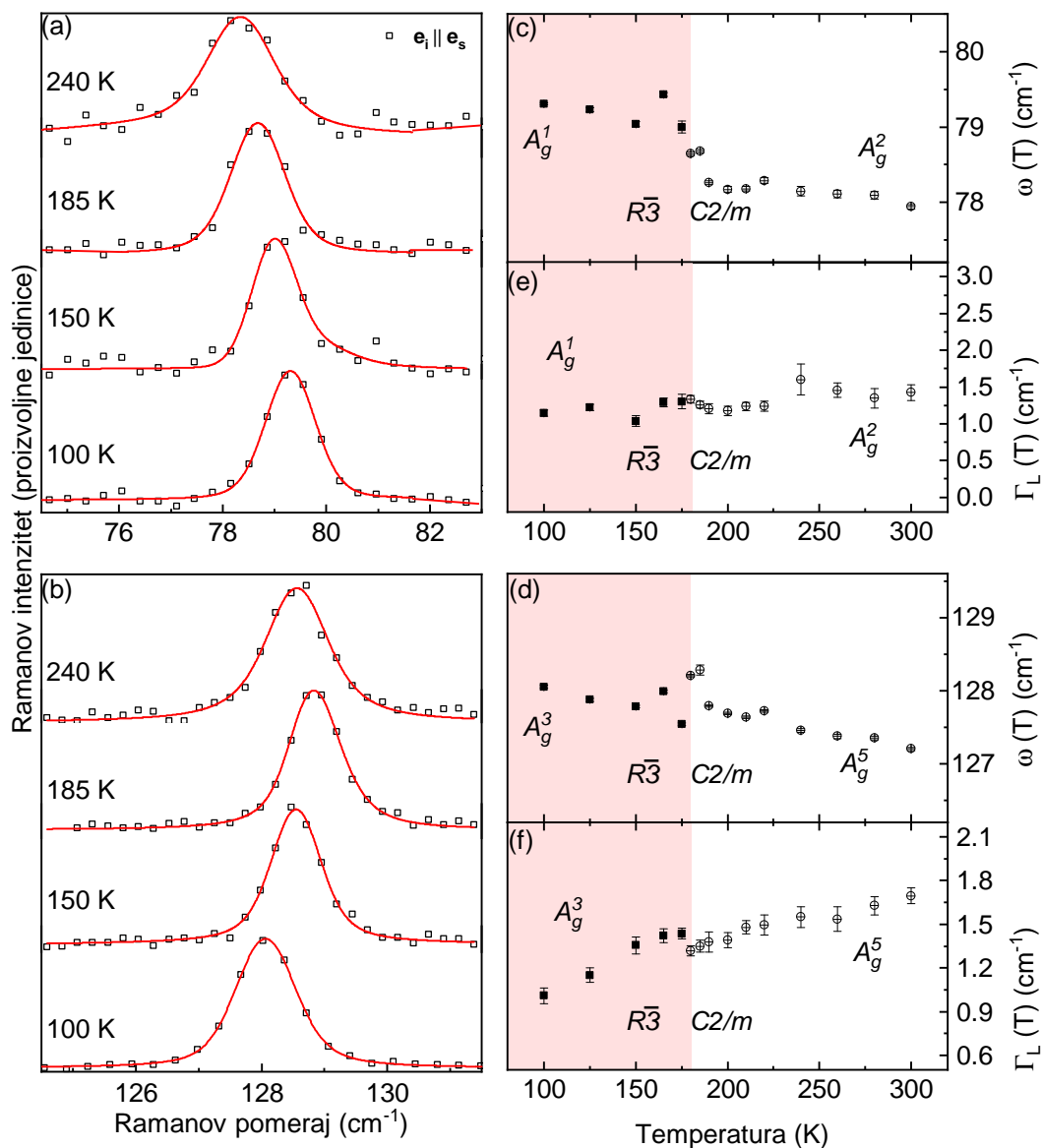
U slučaju temperaturske zavisnosti energija romboedarskih  $A_g^1$  i  $A_g^2$  simetrijskih modova [Slike 4.9(c) i 4.9(d)], primetno je da podizanje temperature uzorka dovodi do njihovog pomeraja ka nižim energijama, sve do temperature faznog prelaza. Na ovoj temperaturi oba moda trpe značajni energetska pad. Pored toga, u temperaturskoj za-



Slika 4.8: Temperaturna zavisnost romobedarskih  $E_g$  modova. (a-c) Ramanski spektri mereni u paralelnoj (kvadrati) i ukrštenoj polarizacionoj (krugovi) konfiguraciji. (d-f) Energije fonona dobijene modelovanjem spektara linijama Voitovog profila. Na  $T \approx 180$  K sve  $E_g$  mode pocepale su se na  $A_g$  i  $B_g$  mode.

visnosti širine fononskih linija [Slike 4.9(e) i 4.9(f)] primetan je diskontinuitet u okolini tačke faznog prelaza. Ni u temperaturskoj zavisnosti  $A_g$  modova nije primećeno ništa što bi ukazivalo na koegzistenciju romboedarske i monoklinične faze.

S obzirom na to da je vrednost temperature faznog prelaza dobijene u ovom istraživanju znatno niža od prethodno prijavljene  $T = 220$  K, kao i da bi se otklonila bilo kakva mogućnost koegzistencije faza u širem temperaturskom opsegu, a koja je iz nekog razloga ostala neprimećena u prvim analizama rezultata, merenja su vršena na više kristala, sa nekoliko ponovljenih ciklusa grejanja i hlađenja. Podaci dobijeni u svakom od ciklusa međusobno su konzistentni i odgovaraju prezentovanim rezultatima.



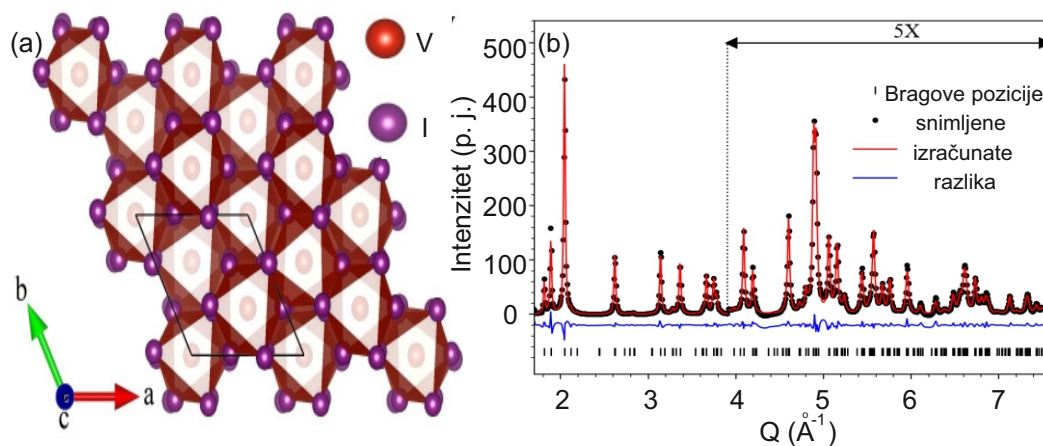
Slika 4.9: Temperaturska zavisnost romboedarskih  $A_g$  modova. (a, b) Ramanski spektri mereni u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji. (c-f) Temperaturska zavisnost energije fonona i širine fononskih linija dobijenih iz Voitovig profila kojima su modelovani podaci. Oba moda trpe značajne promene oko temperature faznog prelaza  $T \approx 180$  K.



# 5 *Kratkodometno i dugodometno uređenje kristalne strukture VI<sub>3</sub>*

## 5.1 Sinteza i kristalna struktura

Slojeviti kristali VI<sub>3</sub> korišćeni u ovom istraživanju narastani su CVT metodom. Smeša koja je korišćena u procesu narastanja sačinjena je od praha vanadijuma čistoće 99,95% i dehidriranih kuglica joda čistoće 99,99%. Smeša je pravljena tako da molarni odnos korišćenih hemijskih elemenata bude 1:3. Ovako pripremljena smeša smeštena je unutar očišćene kvarcne cevi, koja je postavljena unutar višezonske peći. Temperatura zone izvora održavana je na 650°C, dok su temperature srednje zone narastanja i treće zona podešene na 550°C i 600°C, redom. Mešavina vanadijuma i joda ostavljena je u peći u periodu od sedam dana.



Slika 5.1: (a) Kristalna struktura VI<sub>3</sub> (b) Sinhrotronski XRD šablon VI<sub>3</sub> praha na sobnoj temperaturi. Bragove refleksije prostorne grupe  $R\bar{3}$  su date vertikalnim linijama. Slika je preuzeta iz [123].

Zarad određivanja kristalne strukture slojevitih kristala VI<sub>3</sub> narastanih goreopisanom metodom, urađen je sinhrotronski XRD eksperiment. Merenje rasejanja X-zraka višeno

je u transmisionoj kapilarnoj geometriji pri čemu je površinski detektor PerkinElmer, napravljen od amornog silicijuma, postavljen na rastojanju 983 mm nizvodno od uzorka. Kao izvor pobuđenja korišćena je linija snopa 28-ID-1 Nacionalnog sinhrotronskog svetlosnog izvora II u Brukhejven Nacionalnoj Laboratoriji. Energija korišćenog X-zraka je 74,3 keV ( $\lambda = 1,668$  nm). Na osnovu dobijenih šablona sinhrotronskog XRD eksperimenta utvrđeno je da je kristalna struktura  $VI_3$  na sobnoj temperaturi  $BiI_3$  tipa (prostorna grupa simetrije  $R\bar{3}$ ). Ovi rezultati predstavljeni su na slici 5.1.

Detaljnije objašnjenje metode narastanja, rezultate sinhrotronskog XRD eksperimenta, kao i ispitivanje magnetnih svojstava korišćenih slojevitih kristala  $VI_3$  moguće je pronaći u referenci [109].

Narastanje, XRD eksperiment i ispitivanje magnetnih svojstava kristala  $VI_3$  urađeni su od strane prof. dr Čedomira Petrovića i saradnika u Brukhejven nacionalnoj laboratoriji u Sjedinjenim Američkim Državama.

## 5.2 Teorijski proračuni

S obzirom na to da je u stručnoj literaturi moguće pronaći informacije o tri različite kristalne strukture  $VI_3$  [118, 119, 120], pri čemu predviđeni Raman aktivni modovi dve od njih imaju istovetnu polarizacionu zavisnost, da bi se utvrdila tačna kristalna struktura neophodno je uporediti teorijske i ekperimentalne vrednosti energija fonona. Teorijske vrednosti energije fonona za tri moguće simetrije kristalne rešetke  $VI_3$  dobijeni su korišćenjem poraćuna baziranih na teoriji gustine funkcionala.

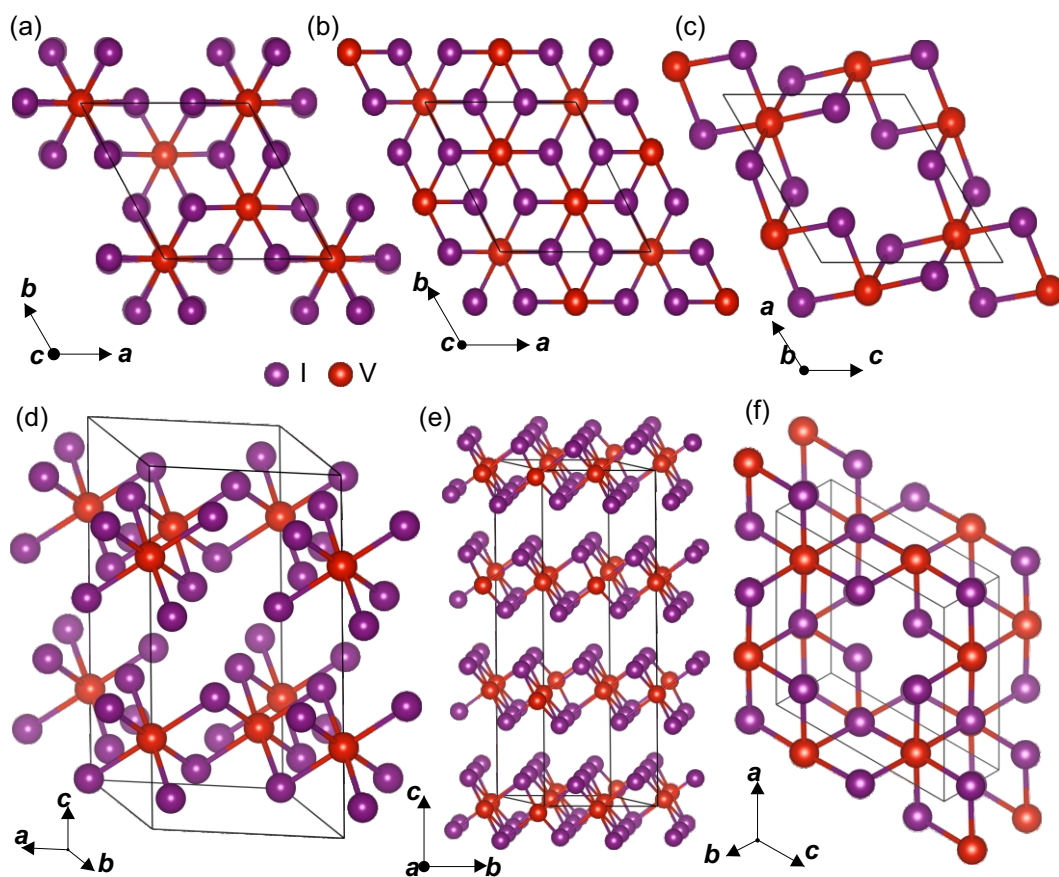
Proračuni teorije gustine funkcionala rađeni su u softverskom paketu Quantum Espresso [168], koristeći se PWA pseudopotencijalom [169, 170] i PBE izmenskorelisanim funkcionalom [171]. Za uzorkovanje Brillouene zone  $R\bar{3}$  i  $C2/m$  strukture  $VI_3$  korišćena je Monkhorst–Pak  $6 \times 6 \times 6$  mreža. Za slučaj  $P\bar{3}1c$  strukture izabrana mreža je  $12 \times 12 \times 12$ . Sve mreže centrirane su oko  $\Gamma$ -tačke Brillouene zone. Ograničenja energije za gustinu naelektrisanja i talasne funkcije postavljene su redom na 650 Ry i 48 Ry. Grimme-D2 korekcija [172] je korišćena kako bi se opisala van der Valsova sila u strukturnama. Parametri kristalnih rešetki računati su dok vrednost među-atomskih sila nije bila ispod  $10^{-6}$  Ry/Å. Hubbardova U (LDA+U) popravka, gde je  $U = 3,68$  eV, korišćena je za tretiranje korelacionih efekata [175]. Zonske strukture su računane sa 800  $k$ -tačaka duž pravaca visokih simetrija. Učestanosti fonona u  $\Gamma$ -tački Brillouene zone računane su metodom linearnog odziva unutar fononskog paketa u Quantum Espresso programu. Rezultati numeričkih proračuna biće predstavljeni u okviru potpoglavlja 5.3.1.

Numeričke kalkulacije rezultat su rada dr Jelene Pešić i Andrijane Šolajić iz Centra za fiziku čvrstog stanje i nove materijale Instituta za fiziku.

## 5.3 Dinamika rešetke

Dinamike rešetke i vibacione osobine  $\text{VI}_3$  ispitivane su na eksperimentalnoj postavi za Ramanovu spektroskopiju u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku u Beogradu, koja je predstavljena u poglavlju 2.4.2. Eksperiment je rađen u geometriji rasejanja unazad, pri čemu je Tri Vista 557 spektrometar podešen da radi u oduzimajućem režimu. Korišćena kombinacija difrakcionih rešetki je 1800/1800/2400 zarez/mm. S obzirom na to da slojeviti kristali  $\text{VI}_3$  na kojima je rađeno istraživanje izuzetno brzo oksidiraju u tečni oksid, kako bi se izbegli doprinosi oksida u spektrima i obezbedila tačnost eksperimentalnih rezultata, uzorak je cepan pre stavljanja u visoki vakuum ( $10^{-6}$  mbar) unutar helijumskog kriostata. Uzorak je smešten unutar kriostata tako da se kristalografska  $c$  osa poklopi sa pravcem upadnog zračenja. Svi spektri koji će biti predstavljeni u okviru ovog poglavlja korigovani su za Boze faktor.

Na osnovu rezultata različitih XRD studija, pomenutih u potpoglavlju 3.1.2.2, moguće je reći da na sobnoj temperaturi  $\text{VI}_3$  kristališe u jednu od tri ponuđene kristalne strukture –  $P\bar{3}1c$ ,  $R\bar{3}$  ili  $C2/m$ . Šematski prikaz ovih struktura dat je na slici 5.2.



Slika 5.2: Šematski prikaz (a, d)  $P\bar{3}1c$ , (b, f)  $R\bar{3}$  i (c, e)  $C2/m$  kristalne strukture  $\text{VI}_3$ . Jedinične ćelije prikazane su crnim linijama.

U tabeli 5.1 predstavljene su teorijske i eksperimentalne vrednosti parametara  $P\bar{3}1c$ ,  $R\bar{3}$  i  $C2/m$  kristalnih struktura  $VI_3$ .

	Prostorna grupa simetrije					
	$P\bar{3}1c$		$R\bar{3}$		$C2/m$	
	Teor.	Eksp.[118]	Teor.	Eksp.[119]	Teor.	Eksp. [121]
$a$ (Å)	6.87	6.89	6.69	6.89	7.01	6.84
$b$ (Å)	6.87	6.89	6.69	6.89	12.14	11.83
$c$ (Å)	13.224	13.289	19.81	19.81	7.01	6.95
$\alpha$ (deg)	90	90	90	90	90	90
$\beta$ (deg)	90	90	90	90	109.05	108.68
$\gamma$ (deg)	120	120	120	120	90	90
Zapremina ćelije ( Å <sup>3</sup> )	547.74(10)		814.09(8)		533.66(36)	

Tabela 5.1: Teorijske i eksperimentalne vrednosti parametara jediničnih ćelija  $P\bar{3}1c$ ,  $R\bar{3}$  i  $C2/m$  kristalne strukture  $VI_3$ .

### 5.3.1 Polarizaciona zavisnost: Asignacija fonona

Prvi ramanski spektri na slojevitim kristalima  $VI_3$  dobijeni su početkom 2019. godine. U tom trenutku u stručnoj literaturi bilo je moguće pronaći da na sobnoj temperaturi  $VI_3$  kristališe u monokliničnu  $C2/m$  kristalnu strukturu. Kako je broj formulskih jedinica po jediničnoj ćeliji  $C2/m$  kristalne strukture  $Z = 4$ , faktor-grupa analiza predviđa sledeću raspodelu fononskih modova:

$$\Gamma_{Raman} = 6A_g + 6B_g, \quad (5.1)$$

$$\Gamma_{IR} = 5A_u + 7B_u, \quad (5.2)$$

$$\Gamma_{acoustic} = A_u + 2B_u. \quad (5.3)$$

Na osnovu Ramanovih tenzora, prikazanih u tabeli 5.2, vidi se da intenzitet  $A_g$  modova opada na nulu u ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji, dok  $B_g$  modovi iščezavaju u spektrima merenim u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji. Drugim rečima, nezavisno od polarizacione konfiguracije u kojoj su spektri dobijeni, u svakom od spektara trebalo bi da se javlja samo šest fononskih linija.

Ukoliko se pogleda spektar dobijen na temperaturi od 100 K, u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji, prikazan na slici 5.3, jasno se vidi da je broj primećenih pikova veći od šest. Poređenjem spektara dobijenih u paralelnoj i u ukrštenoj polarizaciji [Slika 5.3]

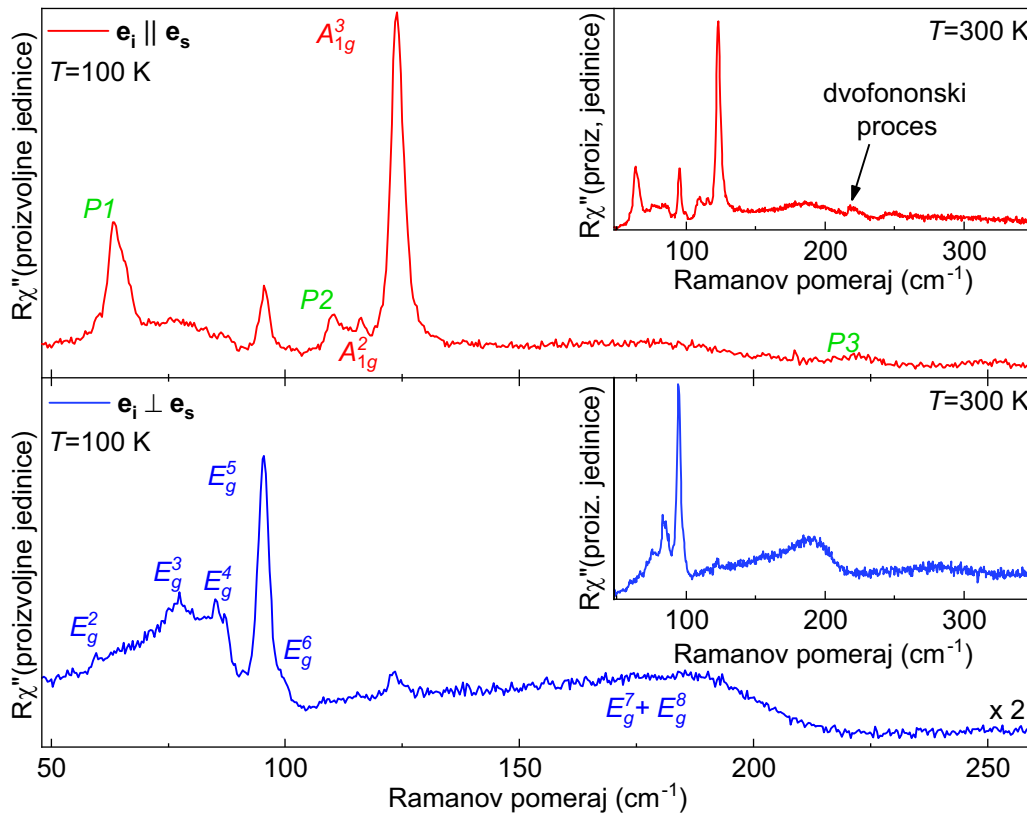
Prostorna grupa simetrije: $P\bar{3}1c$		Prostorna grupa simetrije: $R\bar{3}$		Prostorna grupa simetrije: $C2/m$	
Atomi	Ireducibilne reprezentacije	Atomi	Ireducibilne reprezentacije	Atomi	Ireducibilne reprezentacije
V (2a)	$A_{2g} + A_{2u} + E_g + E_u$	V (3a)		V (4g)	$A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$
V (2c)	$A_{2g} + A_{2u} + E_g + E_u$	V (6c)	$A_g + A_u + E_g + E_u$	I (4i)	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$
I (12i)	$3A_{1g} + 3A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 6E_g + 6E_u$	I (18f)	$3A_g + 3A_u + 3E_g + 3E_u$	I (8j)	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$

$A_{1g} = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$	$A_g = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$	$A_g = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$
${}^1E_g = \begin{pmatrix} c & & \\ -c & d & \\ & & d \end{pmatrix}$	${}^2E_g = \begin{pmatrix} -c & -d & \\ & & -d \end{pmatrix}$	${}^1E_g = \begin{pmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & \end{pmatrix}$
		${}^2E_g = \begin{pmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & \end{pmatrix}$
		$B_g = \begin{pmatrix} a & d \\ d & c \\ e & b \\ e & f \\ f & \end{pmatrix}$

Tabela 5.2: Pozicione simetrije V i I atoma, njihov doprinos fononima iz  $\Gamma$ -tačke i Ramanovi tenzori za  $P\bar{3}1c$ ,  $R\bar{3}$  i  $C2/m$  strukturu  $VI_3$ .

takođe se može zaključiti da se određene fononske linije javljaju u oba spektra. Dakle, pored toga što vidimo veći broj pikova nego što je očekivano, u dobijenim spektrima postoje pikovi koji se ne povinuju selekcionim pravilima ni  $A_g$  ni  $B_g$  simetrijskih modova. Logičan zaključak koji sledi iz ovih saznanja je da fononske vibracije slojevitih kristala  $VI_3$  ne potiču od  $C2/m$  simetrije kristalne strukture.



Slika 5.3: Ramanski spektri slojevitih kristala  $VI_3$  mereni na  $T = 100$  K i na  $T = 300$  K (umetak) u paralelnoj (crvena linija) i ukrštenoj (plava linija) polarizacionoj konfiguraciji. Pikovi koji se vide samo u crvenom spektru prepoznati su kao  $A_{1g}$  simetrijski modovi, dok pikovi koji se javljaju u oba spektra odgovaraju  $E_g$  modovima. Pikovi P1, P2 i P3 zadovoljavaju  $A_{1g}$  selekciona pravila, ali ne mogu da se povežu sa teorijski predviđenim modovima.

Nakon toga ramanski spektri analizirani su u skladu sa preostale dve moguće strukture. Faktor-grupa analiza za prostornu grupu simetrije  $R\bar{3}$  predviđa sledeću raspodelu fononskih modova

$$\Gamma_{Raman} = 4A_g + 4E_g, \quad (5.4)$$

$$\Gamma_{IR} = 4A_u + 4E_u, \quad (5.5)$$

$$\Gamma_{acoustic} = A_u + E_u, \quad (5.6)$$

dok u slučaju  $P\bar{3}1c$  strukture ona ima oblik:

$$\Gamma_{Raman} = 3A_{1g} + 8E_g, \quad (5.7)$$

$$\Gamma_{IR} = 5A_{2u} + 8E_u, \quad (5.8)$$

$$\Gamma_{acoustic} = A_{2u} + E_u. \quad (5.9)$$

Na osnovu Ramanovih tenzora modova ove dve prostorne grupe simetrije, predstavljenih u tabeli 5.2, vidi se da  $A_g$  modovi prostorne grupe  $R\bar{3}$  i  $A_{1g}$  modovi prostorne grupe  $P\bar{3}1c$  imaju istu polarizacionu zavisnost, odnosno, vidljivi su samo u spektrima snimljenim u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji. Slično važi i za  $E_g$  modove obe strukture, sa razlikom da je njih moguće opaziti i u spektrima u paralelnoj i u spektrima u ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji. S obzirom na to da se u spektrima u paralelnoj polarizaciji (crveni spektar na slici 5.3) vidi dvanaest pikova, od kojih je pet vidljivo i u spektrima ukrštene polarizacije (uz dodatnu široku strukturu na oko  $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$ ), moglo bi se reći da broj Raman aktivnih modova  $P\bar{3}1c$  strukture bliže odgovara eksperimentalnim rezultatima. Premda dodatni pikovi u ramanskim spektrima mogu poticati od aktiviranih IR ili akustičnih fonona, kao i od prisutnih defekata, razlika u broju eksperimentalnih i teorijski predviđenih pikova nije dovoljna kako bi se isključila  $R\bar{3}$  struktura. Pogotovo ako se uzme u obzir da rezultati sinhrotronskog XRD eksperimenta, predstavljeni u poglavlju 5.1, a koji su rađeni na istim uzorcima na kojima je rađen i eksperiment Ramanovog rasejanja, ukazuju na  $R\bar{3}$  strukturu. Shodno tome, kako nije moguće isključiti jednu od struktura samo na osnovu ramanskih spektara, eksperimentalni rezultati upoređeni su sa teorijskim proračunima.

U tabeli 5.3 prikazane su teorijske vrednosti energija fonona za tri predložene kristalne strukture. Kako je navedeno u poglavlju, postoje dva moguća elektronska stanja  $P\bar{3}1c$  strukture  $\text{VI}_3$  – Motov izolator i polumetalčno. Finim podešavanjem parametara u DFT + U proračunima moguće je dobiti proračune za oba stanja. Kao rezultat dobijaju se stanja jako bliske energije, od kojih stanje Motovog izolatora ima nižu energiju te predstavlja osnovnu elektronsku konfiguraciju  $\text{VI}_3$ . Radi sveobuhvatnosti predstavljenog istaživanja u tabeli 5.3 prikazane su energije fonona i za stanje Motovog izolatora

Prostorna grupa simetrije: $P\bar{3}1c$				Prostorna grupa simetrije: $R\bar{3}$		Prostorna grupa simetrije: $C2/m$		
Sim.	Teor. ( $cm^{-1}$ )	Teor. ( $cm^{-1}$ )	Eksp. ( $cm^{-1}$ )	Sim.	Teor. ( $cm^{-1}$ )	Sim.	Teor. ( $cm^{-1}$ )	
	$E_g^1$	17.2	15.2	-	$E_g^1$	45.2	$A_g^1$	58.1
$A_{2g}^1$ (neaktivan)		35.0	56.8		$E_g^2$	69.9	$B_g^1$	60.0
	$E_g^2$	62.2	61.6	59.8	$A_g^1$	99.3	$A_g^2$	82.7
$A_{2g}^2$ (neaktivan)		69.4	72.3		$E_g^3$	99.8	$B_g^2$	82.9
	$E_g^3$	74.1	75.9	77.2	$A_g^2$	105.1	$A_g^3$	85.7
	$A_{1g}^1$	83.3	84.2	-	$A_g^3$	135.5	$B_g^3$	88.9
	$E_g^4$	84.9	86.6	86.7	$A_g^4$	167.9	$A_g^4$	99.3
	$E_g^5$	91.5	98.4	95.2	$E_g^4$	176.8	$B_g^4$	99.3
$A_{2g}^3$ (neaktivan)		92.2	96.3				$A_g^5$	122.3
	$E_g^6$	97.4	108.3	100.4			$B_g^5$	149.9
	$A_{1g}^2$	113.2	119.3	116.8			$B_g^6$	161.0
	$A_{1g}^3$	117.1	123.9	123.4			$A_g^6$	164.0
$A_{2g}^4$ (neaktivan)		121.3	147.8					
	$E_g^7$	132.2	151.9	-				
	$E_g^8$	149.4	166.9	-				
$A_{2g}^5$ (neaktivan)		185.9	212.1					

Tabela 5.3: Poređenje eksperimentalnih i teorijskih energija fonona za tri predviđene simetrije kristalne strukture  $VI_3$ . Proračuni su rađeni za dve elektronske konfiguracije  $P\bar{3}1c$  strukture – Motov izolator i polumetal. Teorijske vrednosti energija računane su na  $T = 0$  K, a eksperimentalne su određene iz spektara dobijenih na  $T = 100$  K. Greška procene eksperimentalnih vrednosti je  $0.3\text{ cm}^{-1}$ . Radi sveobuhvatnosti istraživanja, prikazane su i vrednosti za  $C2/m$  strukturu  $VI_3$ .

i za polumetalno stanje. Iako je na osnovu selekcionih pravila, u ranijem delu ovog poglavlja, demonstrirano da  $C2/m$  struktura ne može biti kristalna struktura u koju kristališe  $VI_3$ , dobijene teorijske energije fonona predstavljene su u tabeli radi dodatne ilustracije neusklađenosti predložene simetrije sa rezultatima Ramanovog eksperimenta.

Gledajući odnos eksperimentalnih rezultata i teorijskih proračuna za  $R\bar{3}$  prostornu grupu simetrije lako je primetno da ne postoji zadovoljavajuće slaganje među njima. Naime, u slučaju teorijskog  $A_g^1$  moda energije  $99,3\text{ cm}^{-1}$ , najbliži eksperimentalni mod koji zadovoljava  $A_g$  selekciona pravila je mod energije  $\sim 64,1\text{ cm}^{-1}$  (mod  $P1$  na slici 5.3). Razlika između teorijski dobijene energije i eksperimentalnih rezultata je oko 30%. Takođe, ako razmatramo teorijski mod  $A_g^4$  ni njega nije moguće uočiti u dobijenim ramanskim spektrima, a razlika u njegovoj energiji i energiji najbližih  $A_g$  modova veća je od 20%. Ovako velika neusklađenost između teorijskih i eksperimentalnih rezultata ukazuje na to da kristalna struktura ne pripada prostornoj grupi simetrije  $R\bar{3}$ .

Analiza rezultata urađena do ovog trenutka pokazala je da ramanski spektri dobijeni na slojevitim kristalima  $VI_3$  ne mogu da se objasne u saglasnosti ni sa jednom od dve najčešće kristalne strukture trihalida prelaznih metala –  $C2/m$  i  $R\bar{3}$  strukturuom. U skladu sa postojećim saznanjima, jedina preostala opcija jeste  $P\bar{3}1c$  kristalna struktura. Kada se pogledaju vrednosti predstavljene u tabeli 5.3 jasno se vidi da se eksperimentalni rezultati najbolje slažu sa proračunima za  $P\bar{3}1c$  prostornu grupe simetrije. Bez obzira na to da li posmatramo strukturu u kojoj je osnovno elektronsko stanje Motov izolator ili polumetal, odstupanje između teorijskih i eksperimentalnih energija fonona ne prelazi 15%.

Izuzetno široka struktura primećena u spektrima na oko  $180\text{ cm}^{-1}$  [Slika 5.3] zahteva

nešto opsežniju analizu. Premda njen oblik ukazuje na dvomagnonske ekscitacije u slučaju feromagnetnih materijala, kao što je  $\text{VI}_3$ , verovatnoća detektovanja ovakvih ekscitacija je jako mala. Druga mogućnost jeste da je u pitanju dvofononska ekscitacija, međutim, dvofononske ekscitacije imaju mali presek rasejanja, što za posledicu ima da njima dominiraju overtone stanja. Kao takve, one su vidljive samo u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji (poput pika na oko  $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ , prikazanog u umetku slike 5.3), a u dobijenim raman-skim spektrima široka struktura primetna je i u ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji. S obzirom na to da pomenuta struktura odgovara energijama teorijskih  $E_g^7$  i  $E_g^8$ , najverovatniji scenario kojim se može objasniti ova struktura jeste kombinacija ovih modova. Velika širina mogla bi da se objasni kao posledica spin–fonon interakcije koja se izuzetno oslikava na  $E_g$  modove. Naravno, kako se ova dva moda spajaju u široku strukturu nije moguće razlučiti njihove pojedinačne energije, zbog čega one nisu ni prikazane u tabeli 5.3. U skladu sa gorenavedenim zaključuje se da je od teorijski predviđenih jedanaest modova u ramanskim spektrima uočeno devet. Odsustvo  $E_g^1$  moda najverovatnije je posledica njegove niske energije, a  $A_{1g}^1$  moda njegovog niskog intenziteta.

U spektrima se javljaju i tri dodatna pika koja se ponašaju u skladu sa selekcionim pravilima za  $A_{1g}$  modove. Eksperimentalne energije dodatnih pikova su procenjene na oko  $64,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $110,1 \text{ cm}^{-1}$  i  $220,6 \text{ cm}^{-1}$  za  $P1$ ,  $P2$  i  $P3$  pik, redom. Ukoliko se pogledaju teorijske energije fononskih modova za  $P\bar{3}1c$  prostornu grupu, nemoguće je ne primetiti koliko su slične vrednosti energija neaktivnih  $A_{2g}^2$ ,  $A_{2g}^3$  i  $A_{2g}^5$  modova. Iako su  $A_{2g}$  modovi Raman neaktivni, do njihove aktivacije može doći relaksiranjem striktnosti selekcionih pravila zadate grupe simetrije usled narušenja translatorne simetrije [176, 177]. S obzirom na to da će narušenje simetrije biti detaljno analizirano u potpoglavlju 5.4, aktivacija inače neaktivnih Raman modova predstavlja najverovatniji scenario. Međutim, ne treba zanemariti ni mogućnosti da pikovi  $P1$ ,  $P2$  i  $P3$  potiču od dvofononskih ekscitacija, koji se javljaju kao posledica pojačanog fonon-fonon sparivanja usled jake spin-fonon interakcije ili nesavršenosti kristalne strukture [178].

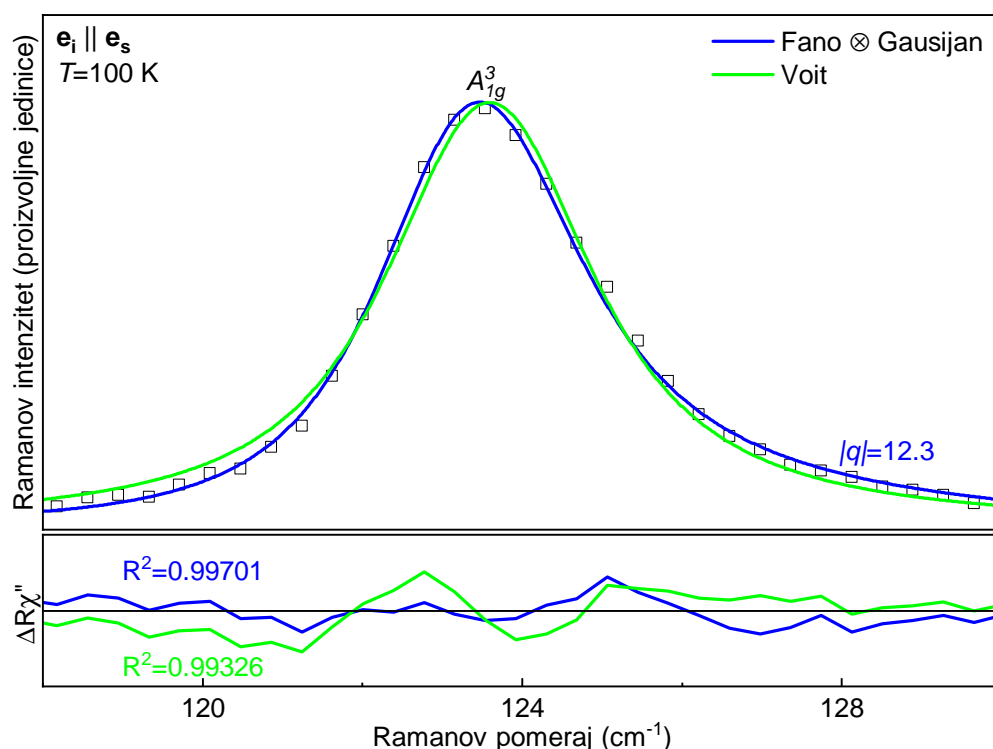
Na osnovu toga što polarizaciona zavisnost Raman aktivnih modova  $P\bar{3}1c$  prostorne grupe simetrije odgovara polarizacionoj zavisnosti dobijenih fononskih linija, i toga što su DFT proračuni za  $P\bar{3}1c$  strukturu u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima, zaključuje se da fononske vibracije slojevitih kristala  $\text{VI}_3$  potiču od  $P\bar{3}1c$  simetrije jedinične ćelije.

### 5.3.2 Spin-fonon interakcija

Inspekcijom spektara prikazanih na slici 5.3 da se zaključiti da su skoro sve fononske linije asimetričnog oblika. U cilju provere ovog opažanja najintenzivniji pik u spektru –  $A_{1g}^3$  modelovan je linijom Voitovog profila i linijom koja je nastala kao konvolucija Fano



profila i Gausijana. Naime, u poglavlju 2.2.5 obrađeni su najčešći profili spektralnih linija koji se javljaju u eksperimentu, i objašnjeno je da se Voitovi profili koriste za opisivanje simetričnih linija Lorencovog tipa modifikovanih usled konačne rezolucije spektrometra.



Slika 5.4: Modelovanje  $A_{1g}^3$  moda. Zelenom i plavom linijom, redom, prikazan je rezultat modelovanja spektra Voitovim profilom i rezultat dobijen konvolucijom Fano profila i Gausijana. Eksperimentalni podaci prikazani su kvadratima.

Takođe je rečeno da se konvolucija Fano profila i Gausijana koristi za opisivanje spektralnih linija asimetričnog oblika, gde Gausijan služi da uključi instrumentalno širenje u model. Mera asimetričnosti linije obrnuto je srazmerna vrednosti Fano parametra, i po konvenciji se linija smatra asimetričnom ukoliko je vrednost Fano parametra manja od 25. Rezultati modelovanja linije  $A_{1g}^3$  moda prikazani su na slici 5.4.

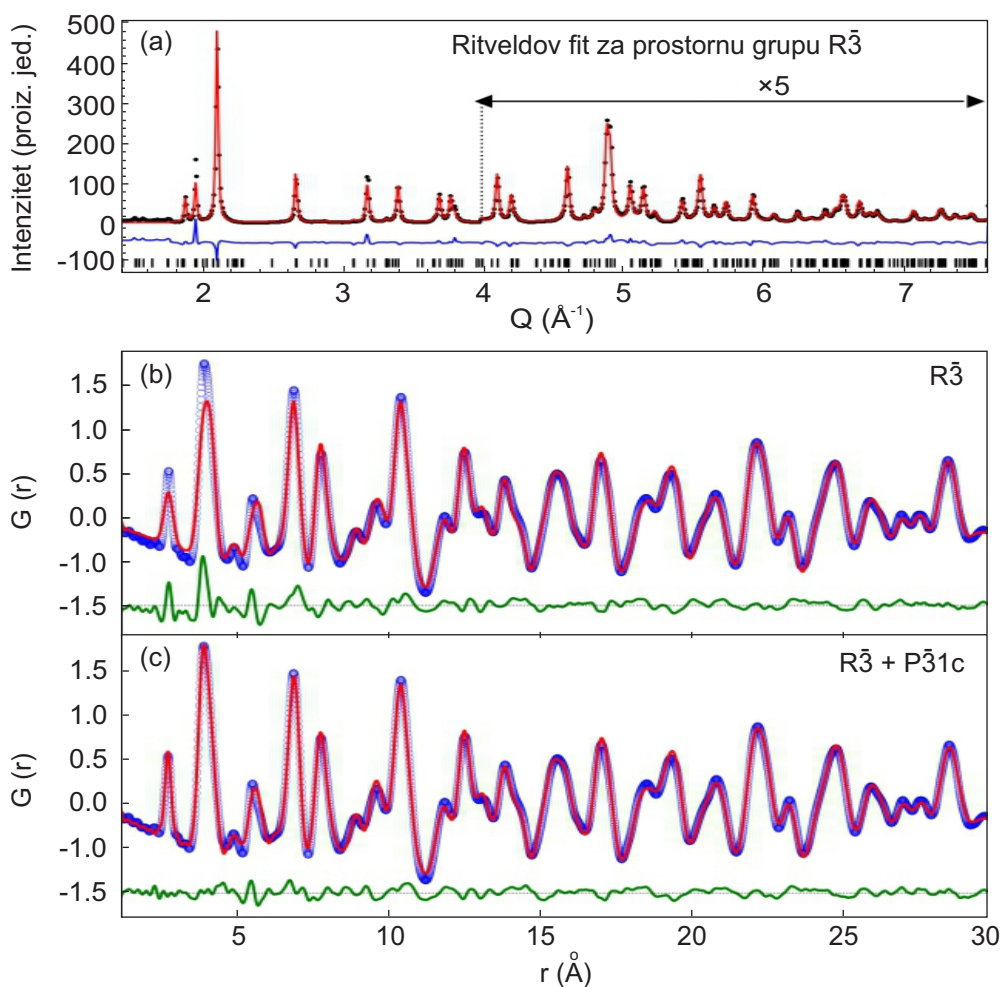
Kao što je moguće primetiti eksperimentalni podaci su u mnogo boljoj saglasnosti sa linijom dobijenom konvolucijom Fano profila i Gausijana, pri čemu je vrednost Fano parametra dobijene linije  $|q| = 12,3$ . Uzročnik asimetričnog oblika fononskih linija u ramanskim spektrima može biti postojanje defekata u materijalu, ali i jako sparivanje između fonona i elektronskih i/ili spinskih ekscitacija [69]. Kako bi se postojanje defekata u materijalu u spektrima manifestovalo u vidu izuzetno širokih linija svih modova, malo je verovatno da mereni uzorci imaju defekte. Suprotno tome, verovatnoća scenarija u kom jaka spin-fonon interakcija utiče na vibracije fonona nije zanemarljiva. Naime, ne sme se zaboraviti da je  $VI_3$  kvazi-2D feromagnetik, a da je u sličnim sistemima, poput  $CrSiTe_3$  [159], jaka spin-fonon interakcija dobila eksperimentalnu potvrdu. ovakva analiza ukazuje na pojačanu spin-fonon interakciju u ovom kvazi-2D materijalu.

## 5.4 Kratkodometno i dugodometno uređenje kristalne strukture

S obzirom na to da rezultati Ramanovog eksperimenta ukazuju na  $P\bar{3}1c$  simetriju kristalne strukture, a XRD rezultati rađeni na istim uzorcima daju difraktograme koji odgovaraju  $R\bar{3}$  prostornoj grupi simetrije, postavlja se pitanje odakle potiče neslaganje ove dve srodne eksperimentalne tehnike. Premda obe tehnike pružaju uvid u simetriju kristalne strukture merenog materijala, rezultati XRD eksperimenta predstavljaju usrednjene rezultate kratkodometnog i dugodometnog uređenja kristalne strukture, dok ramanski spektri potiču od vibracija lokalne strukture. Shodno tome, razlika između XRD i ramanskih rezultata može da se pripíše različitom kratkodometnom i dugodometnom uređenju kristalne strukture. Dok se dugodometno uređenje kristalne strukture uspostavlja za velike dužine pakovanja slojeva, kratkodometno uređenje kristalne strukture određeno je prostornom grupom koja je energetski bliska monosloju. Kako bi se proverilo da li su kratkodometno i dugodometno uređenje kristalne strukture u slojevitim kristalima  $VI_3$  zaista različiti korišćeni je sinhrotronski XRD eksperiment, opisan u poglavlju 5.1, zajedno sa PDF (*pair distribution function*) analizom. Ritveldova (*Rietveld*) i PDF analiza izvršena je korišćenjem softverskih paketa GSAS-II [179] i PDFgui [180], redom. Dobijeni rezultati predstavljeni su na slici 5.5.

Ukoliko u materijalu koegzistiraju kratkodometno i dugodometno uređenje, doprinosi kratkodometnog uređenja u XRD eksperimentu javljaju se u vidu difuznog rasejanja na koji su superponirani Bragovi pikovi. Difuzno rasejanje se u Ritveldovoj analizi uklanja zajedno sa pozadinskim signalom, te je rezultat ove analize struktura materijala u kojoj su dugodometno i kratkodometno uređenje usrednjeni. Nasuprot tome, PDF analiza, koja se vrši na Furije transformu difrakcionih šablona, modelira i difuzione i Bragove doprinose. PDF funkcija je funkcija u realnom prostoru koja pruža uvid u među-atomska rastojanja, pa samim tim sadrži podatke o kristalnoj strukturi na svim dužinama [181].

Dužinska skala (10–30) Å je osetljivija na dugodometno, a dužinska skala (1–20) Å na kratkodometno uređenje. U slučaju slojevitih kristala  $VI_3$ , kao što je prikazano u poglavlju 5.1, najbolji Ritveldov model je dobijen korišćenjem  $R\bar{3}$  prostorne grupe simetrije [Slika 5.5(a)]. Shodno tome, ne čudi da su PDF rezultati na dužinskoj skali (10–30) Å pokazali odlično slaganje sa  $R\bar{3}$  prostornom grupom. Međutim, rezultati koji odgovaraju dužinskoj skali (1,5~15) Å, prikazani na slici 5.5(b), ne mogu da se efikasno modeluju  $R\bar{3}$  prostornom grupom. Slično,  $P\bar{3}1c$  prostorna grupa simetrije dala je dobre rezultate za kratkodometno uređenje, ali loše rezultate za dugodometno uređenje. Na osnovu ovih rezultata napravljen je PDF dvofazni otežinjani model sačinjen od 75% dugodometne  $R\bar{3}$  i 25% kratkodometne  $P\bar{3}1c$  faze. Kao što je primetno na slici 5.5(c), ovaj model odlično se slaže sa eksperimentalnim podacima. To može značiti sledeće dve stvari: ili je kristalna struktura sačinjena od koegzistencije dugodometnog  $R\bar{3}$  i kratkodometnog



Slika 5.5: Rezultati modelovanja podataka dobijenih u difrakcionom eksperimentu. (a) Spektar modelovan Ritvieldivim modelom za  $R\bar{3}$  prostornu grupu simetrije. Položaj pikova označen je crnim linijama. PDF model za (b)  $R\bar{3}$  prostornu grupu simetrije i (c) dvofazni model korišćen da modeluje dugodometno uređenje sa  $R\bar{3}$  prostornom grupom simetrije i kratkodometno uređenje sa  $P\bar{3}1c$  prostornom grupom simetrije. Eksperimentalni podaci su predstavljani plavim krugovima, a crvene linije predstavljaju dobijene modele.

$P\bar{3}1c$  uređenja, ili postoje nasumično raspoređeni  $P\bar{3}1c$  domeni unutar kristalne rešetke sa  $R\bar{3}$  dugodometnim uređenjem. Ovakav rezultat u saglasnosti je sa predstavljanim rezultatima XRD i Ramanovog eksperimenta, i daje objašnjenje zašto su rezultati XRD istraživanja inicijalno bili protivrečni, kao i zašto vibracije koje se vide u ramanskim spektrima potiču od  $P\bar{3}1c$  simetrija jedinične ćelije.

Sinhrotronski XRD eksperiment i PDF analiza urađena je od strane dr A. M. Milinda Abeykoona u Brukhejven nacionalnoj laboratoriji u Sjedinjenim Američkim Državama.

# 6 *Različite CDW faze i Motov prelaz u 1T-TaS<sub>2</sub>*

## 6.1 Sinteza materijala

Slojeviti kristali 1T-TaS<sub>2</sub> narastani su CVT metodom u peći sa gradijentom temperature. Komadići tantala i sumpora, koji su se nalazili u aluminijumskom sudu, stavljeni su unutar kvarcne cevi, nakon čega je peć je zagrevana do 900°C kako bi se izazvala hemijska prereakcija. Peć je održavana na toj temperaturi u periodu od 50h. U narednih 12h temperatura je spuštana na 780°C, nakon čega je nastavljeno prirodno hlađenje. Temperature toplog i hladnog kraja održavane su na 900°C i 800°C, redom. Period narastanja trajao je sedam dana, nakon čega je kvarcna cev izvučena iz peći i brzo ohlađena u hladnoj vodi.

Detaljnije objašnjenje metode narastanja i ispitivanje transportnih svojstava korišćenih slojevitih kristala 1T-TaS<sub>2</sub> moguće je pronaći u referenci [182].

Narastanje slojevitih kristala 1T-TaS<sub>2</sub> urađeno je od strane prof. dr Čedomira Petrovića i saradnika u Brukhejven nacionalnoj laboratoriji u Sjedinjenim Američkim Državama.

## 6.2 Teorijski proračuni

Proračuni teorije gustine funkcionala rađeni su u softverskom ABINIT paketu [183]. Korišćen je PBE funkcional sa energetskim odsecanjima od 50 Ha za bazis ravnih talasa. Kako bi se uračunali i doprinosi spin-orbit sparivanja, korišćen je relativistički Goedecker pseudopotencijal [184, 185], pri čemu su za valentne elektrone uzeta S-3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup> i Ta-5d<sup>3</sup>6s<sup>2</sup> stanja. Optimizacija kristalne strukture vršena je dok ukupan pritisak na jediničnu ćeliju nije bio ispod 1 bar, a sile koje deluje na sve atome ispod 10 μeV/Å. Parametri kristalne

ćelije dobijeni na ovaj način imaju vrednosti  $a = 3,44 \text{ \AA}$  i  $c = 6,83 \text{ \AA}$ .

Fononi i elektron-fonon sparivanje računati su korišćenjem perturbacione teorije gustine funkcionala (DFPT) [186]. Ovi proračuni takođe su deo ABINIT softverskog paketa. Za izračunavanje elektronskih talasnih vektora korišćena je  $18 \times 18 \times 12$  mreža  $k$ -tačkaka, dok je za izračunavanje talasnih vektora fonona korišćena  $6 \times 6 \times 4$  mreža  $q$ -tačkaka. Kako bi se izbegli nestabilni CDW fononski modovi, korišćeno je Fermi-Dirakovo razmazivanje (*smearing*) sa faktorom širenja  $\sigma_{FD} = 0,01 \text{ Ha}$ .

Teorijski proračuni rezultat su rada prof. dr Miroslava Miloševića i dr Jonasa Bekaerta sa odseka za fiziku i Nanolab centra izvrsnosti na Univerzitetu u Antverpenu u Belgiji.

## 6.3 Dinamika rešetke

Za ispitivanje dinamike rešetke  $1T$ -TaS<sub>2</sub> korišćena je eksperimentalna postavka na Valter Majsner institutu u Nemačkoj, opisana u poglavlju 2.4.3. Kao izvor pobude korišćena je 575 nm laserska linija Coherent Genesis MX-SLM čvrstotelnog lasera. Dodatna merenja vršena su korišćenjem plave 458 nm i zelene 514 nm linije Coherent Innova 304C argonskog jonskog lasera. Podaci za niskoenergetski deo spektra (do  $550 \text{ cm}^{-1}$ ) sakupljeni su u koracima od  $\Delta\Omega = 1 \text{ cm}^{-1}$  i sa rezolucijom od oko  $\sigma \approx 3 \text{ cm}^{-1}$ . Podaci za visokoenergetski deo spektara sakupljeni su sa rezolucijom od oko  $\sigma \approx 20 \text{ cm}^{-1}$  u koracima od  $\Delta\Omega = 50 \text{ cm}^{-1}$ . Svi spektri korigovani su za Boze faktor.

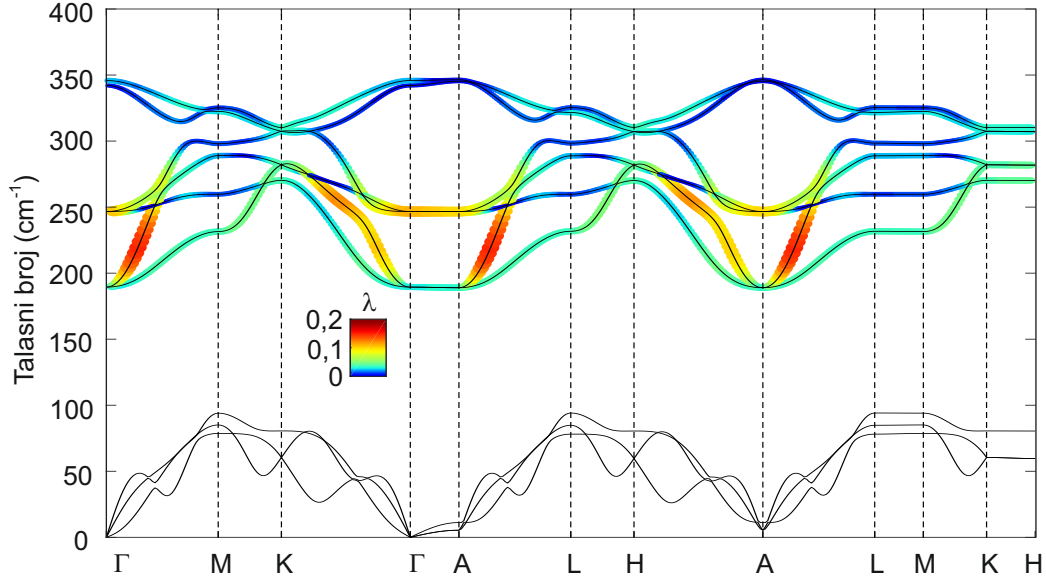
### 6.3.1 IC-CDW faza

$1T$ -TaS<sub>2</sub> odlikuje se izuzetno bogatim faznim dijagramom. Prvi fazni prelaz do kog dolazi u  $1T$ -TaS<sub>2</sub> jeste prelaz između normalne metalne faze u IC-CDW fazu. Prijavljena temperatura ovog faznog prelaza je  $T_{IC} = 554 \text{ K}$  [141]. Ovaj prelaz je zatim praćen prelazom između IC-CDW i NC-CDW faza, na temperaturi od  $T_{IC} = 355 \text{ K}$  [141]. O IC-CDW fazi  $1T$ -TaS<sub>2</sub> zna se jako malo. Ono što je poznato jeste da je u pitanju metalna faza. Glavni razlog izuzetno malog broja eksperimenatalnih ispitivanja IC-CDW faze najverovatnije leži u jako visokoj temperaturi na kojoj se transformiše u NC-CDW fazu, čineći je gotovo nepristupačnom za većinu eksperimentalnih tehnika. Da bi se dobili spektri koji zasigurno potiču od IC-CDW, a ne od NC-CDW faze, eksperimentalni podaci prikupljeni su na temperaturi od 370 K, koja je dosta iznad temperature IC-CDW u NC-CDW faznog prelaza. Zbog toga što IC-CDW faza potiče iz normalne faze zanimljivo je uporediti dobijene rezultate sa rezultatima za normalnu fazu.

$$A_{1g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad {}^1E_g = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad {}^2E_g = \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Tabela 6.1: Ramanovi tenzori  $A_{1g}$  i  $E_g$  modova prostorne grupe simetrije  $P\bar{3}m1$ .

Kako temperature na kojima se  $1T$ -TaS<sub>2</sub> nalazi u normalnoj fazi nisu eksperimentalno dostupne, karakteristike normalne faze ispitivane su teorijski, korišćenjem *ab initio* proračuna.



Slika 6.1: Izračunata fononska disperzija normalne faze  $1T$ -TaS<sub>2</sub> i elektron-fonon sparijanje ( $\lambda$ ) optičkih grana.

Kristalna struktura normalne faze opisana je prostornom grupom simetrije  $P\bar{3}m1$  [141]. Raspodela fononskih modova predviđena faktor-grupa analizom za ovu prostornu grupu simetrije je:

$$\Gamma_{Raman} = A_{1g} + E_g, \quad (6.1)$$

$$\Gamma_{IR} = A_u + E_u, \quad (6.2)$$

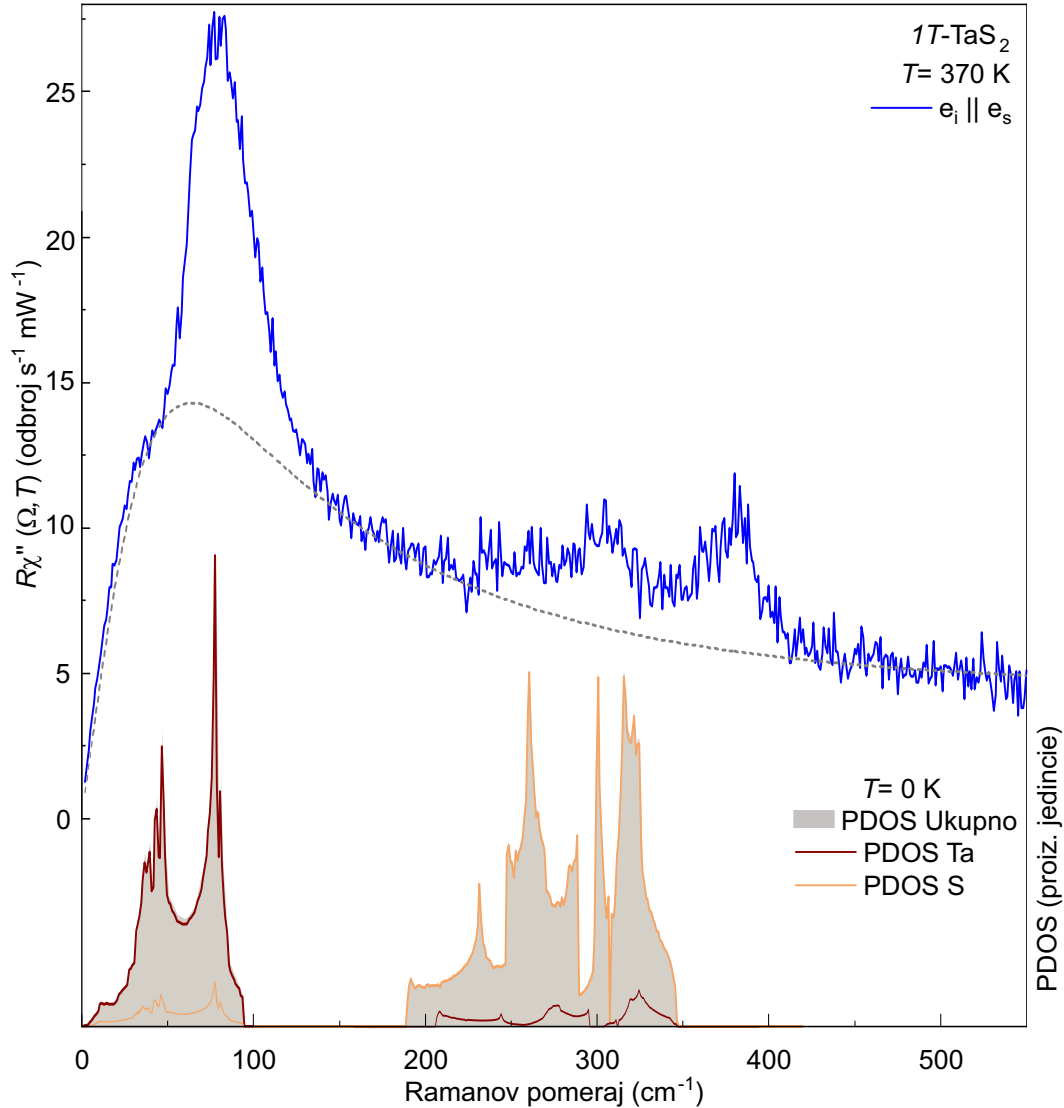
$$\Gamma_{acoustic} = A_u + E_u. \quad (6.3)$$

Ramanske tenzore  $A_{1g}$  i  $E_g$  modova moguće je pronaći u tabeli 6.1.

Na osnovu *ab initio* proračuna fononskih disperzija, prikazanih na slici 6.1, očekivane energije dva Raman aktivna moda  $E_g$  i  $A_{1g}$  su, redom,  $247 \text{ cm}^{-1}$  i  $346 \text{ cm}^{-1}$ . Na istoj slici moguće je pronaći i izračunate vrednosti konstante elektron-fonon sparivanja,  $\lambda$ , koje je od izuzetnog značaja za CDW fenomen. Kao što se može videti, elektron-fonon sparivanje dostiže maksimum  $\lambda \sim 0,2$  u okolini  $\Gamma$  i  $A$  tačaka Brillouene zone u nižim optičkim

granama.

Ramanski spektri mereni na temperaturi  $T = 370$  K u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji prikazani su na slici 6.2. Kako je  $1T$ -TaS<sub>2</sub> u IC-CDW fazi metaličan za očekivati je da fononske linije budu superponirane na elektronski kontinuum. Ovaj kontinuum elektron-šupljina ekscitacija modelovan je Drudeovim spektrom [187, 188], koji je na slici 6.2 prikazan u vidu isprekidane linije.



Slika 6.2: Ramanski spektri IC-CDW faze  $1T$ -TaS<sub>2</sub> mereni u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji na temperaturi  $T = 370$  K. Elektronski kontinuum modelovan je Drudeovim modelom i prikazan je isprekidanom linijom. Doprinosi Ta i S atoma izračunatoj fononskoj gustini stanja (siva površina) prikazani su tamno braon i svetlo braon linijom, redom.

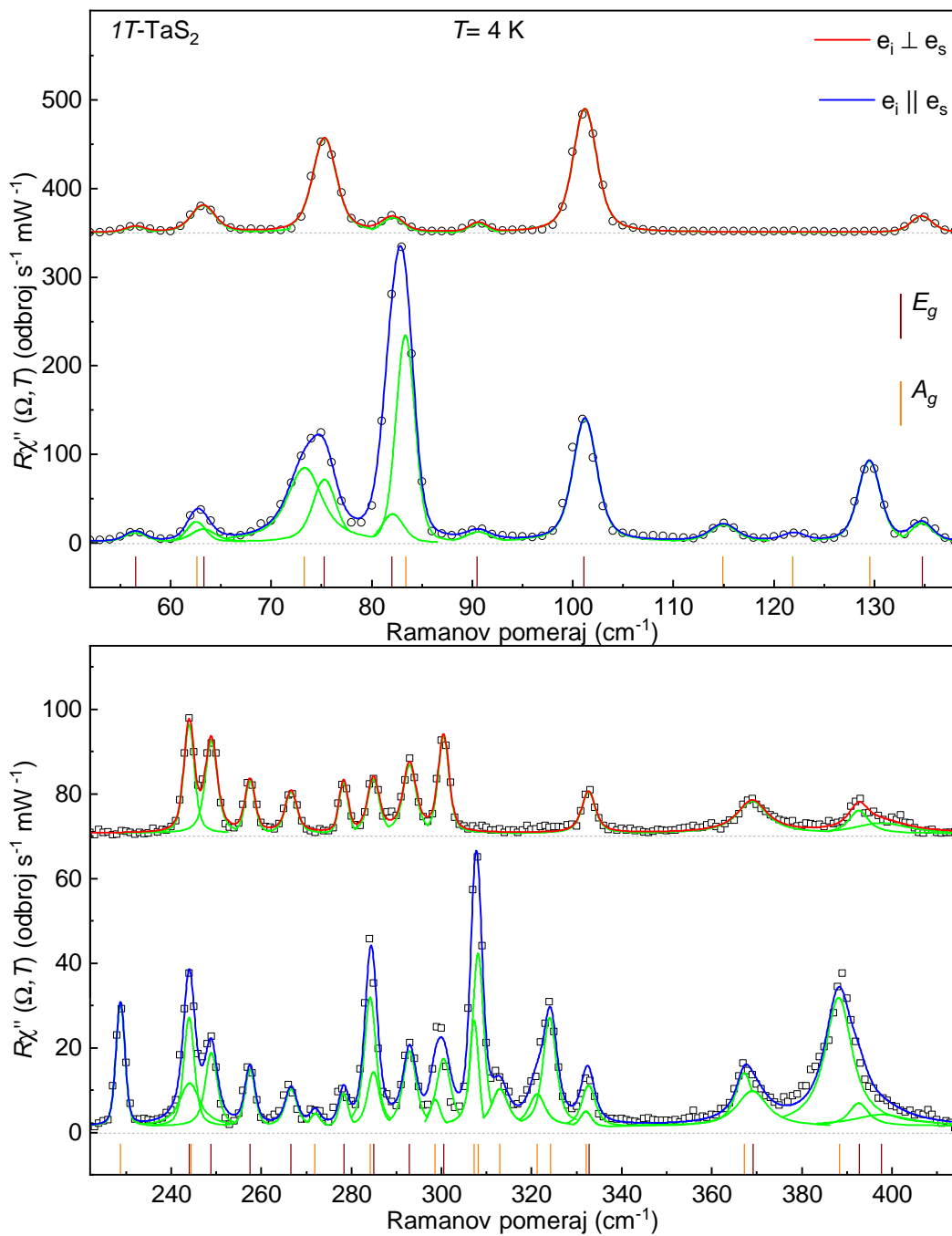
Zbog narušenja translacione invarijantnosti, do kojeg dolazi prilikom prelaza iz normalne u IC-CDW fazu, očekivano je da se u ramanskim spektrima vide doprinosi iz čitave Brillueneve zone, a ne samo iz  $\Gamma$  tačke. Zbog toga su eksperimentalni rezultati upoređeni sa *ab initio* proračunima i fononskih disperzija i fononske gustine stanja (PDOS) normalne faze. Izračunat PDOS prikazan na donjem delu slike 6.2 pokazuje da akustički modovi dominantno potiču od Ta atoma, dok optički dominantno potiču od S atoma. Kao što se

može videti, ramanski spektri u dobroj su saglasnosti sa PDOS proračunima. Međutim, do projekcije PDOS-a u ramanskim spektrima, i prevazilaženja uslova  $q \approx 0$  pomenutog u poglavlju 2.2.2, dolazi samo u specijalnim slučajevima. Konkretno, do projekcije PDOS na ramanske spektre može doći usled postojanja nečistoća u materijalu [189]. Kako u spektrima koji će biti prezentovati u okviru ovog poglavlja ne postoji ništa što bi ukazalo na prisustvo nečistoća u merenim uzorcima, projekcija PDOS-a usled prisustva nečistoća u merenim kristalima isključena kao mogućnost. Preostala dva načina projekcije PDOS-a jesu postojanje jakog elektron-fonon sparivanja [178] ili narušenje translacione simetrije. Premda *ab initio* proračuni ne sugerišu jako elektron-fonon sparivanje u  $1T$ -TaS<sub>2</sub>, eksperimentalni rezultati u vidu naglih promena otpornosti na temperaturama iznad IC-CDW prelaza dovedeni su u vezu sa njim [157]. Pored toga, eksperimentalne [141] i teorijske [149] vrednosti CDW procepa odgovaraju vrednostima CDW procepa u sistemima sa jakim elektron-fonon sparivanjem. Shodno tome, elektron-fonon sparivanja sigurno je jedan, ali ne i jedini, razlog projekcije PDOS-a. Naime, translaciona invarijantnost nesamerljivo je narušena prilikom faznog prelaza iz normalne u IC-CDW fazu. Ovo narušenje dovodi do stvaranja dodatnih kanala rasejanja, koji su glavni način projekcije PDOS-a u ramanskim spektrima.

### 6.3.2 C-CDW faza

Na najnižoj eksperimentalnoj temperaturi  $1T$ -TaS<sub>2</sub> se nalazi u C-CDW fazi. Ova faza karakteriše se formiranjem superstrukture sačinjene od paketa „Davidovih zvezda”. Način njihovog pakovanja u superstrukturu nije u potpunosti razrešen. Ono što je utvrđeno na osnovu teorijskih i eksperimentalnih istraživanja jeste da pakovanje može biti triklinično (prostorna grupa simetrije  $P\bar{1}$ ), trigonalno/heksagonalno (prostorna grupa simetrije  $P\bar{3}$ ) ili njihova kombinacija [190, 191, 192, 193]. Kako svaki od predloženih načina pakovanja pretpostavlja drugačiju konfiguraciju ramanskih spektara, uvidom u eksperimentalne rezultate Ramanove spektroskopije moguće je reći koja od ponuđenih opcija je više verovatna. Faktor-grupa analiza predviđa  $57 A_g$  modova i  $19A_g + 19E_g$  modova za  $P\bar{1}$  i  $P\bar{3}$  način pakovanja, redom. Dakle, u slučaju  $P\bar{1}$  simetrije može se očekivati 57 modova u spektrima snimljenim u oba kanala rasejanja. Nasuprot tome, predviđeni Raman aktivni modovi za  $P\bar{3}$  način pakovanja imaju različite polarizacione zavisnosti, i to takve da se  $E_g$  modovi vide u svim kanalima rasejanja, a  $A_g$  samo u spektrima dobijenim u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji. Na slici 6.3 prikazani su ramanski spektri snimljeni na temperaturi  $T = 4$  K u oba kanala rasejanja. Evidentno je da u priloženim spektrima postoje modovi koji se vide samo pri paralelnoj polarizaciji svetlosti, i modovi koje se vide u oba polarizacione konfiguracije. Ovakvo ponašanje Raman aktivnih modova ukazuje na trigonalni/heksagonalni način pakovanja „Davidovih zvezda”.





Slika 6.3: Ramanski spektri C-CDW faze  $1T$ - $\text{TaS}_2$  u paralelnoj i ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji na temperaturi  $T = 4\text{ K}$ . Spektri su modelovani linijama Voitovog profila (plava i crvena linija). Položaji pikova dobijeni modelovanjem spektara prikazani su vertikalnim linijama. Lista tačnih energija modova prikazana je u tabeli 6.2.

S obzirom na to da se u literaturi pominje mogućnost kombinacije dva načina pakovanja „Davidovih zvezda”, spektri su modelovani linijama Voitovog profila kako bi se utvrdio tačan broj fononskih linija  $A_g$  i  $E_g$  simetrije. Kako je očekivani broj modova izuzetno velik, te je samim tim rezultat modelovanja pojedinačnih spektara manje pouzdan, spektri su modelovani simultano. U te svrhe korišćen je objedinjeni model sačinjen od 38 linija Voitovog profila. Položaji i širine pikova su deljenni između modela korišćenih za fitovanje spektara u polarizacionoj i ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji, a

jedini promenljiv parametar bio je intenzitet (površina) pika. Svi pikovi za koje intenzitet opada na nulu u spektrima dobijenim u ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji prepoznati su kao  $A_g$  simetrijski modovi. Ovakav pristup rezultovao je asignacijom tačno 38 pikova, od kojih je 19 prepoznato kao  $A_g$ , a 19 kao  $E_g$  simetrijskih modova, još jednom potvrđujući trigonalan/heksagonalan način pakovanja „Davidovih zvezda” u C-CDW superstrukturu. Lista eksperimentalnih energija fonona data je u tabeli 6.2.

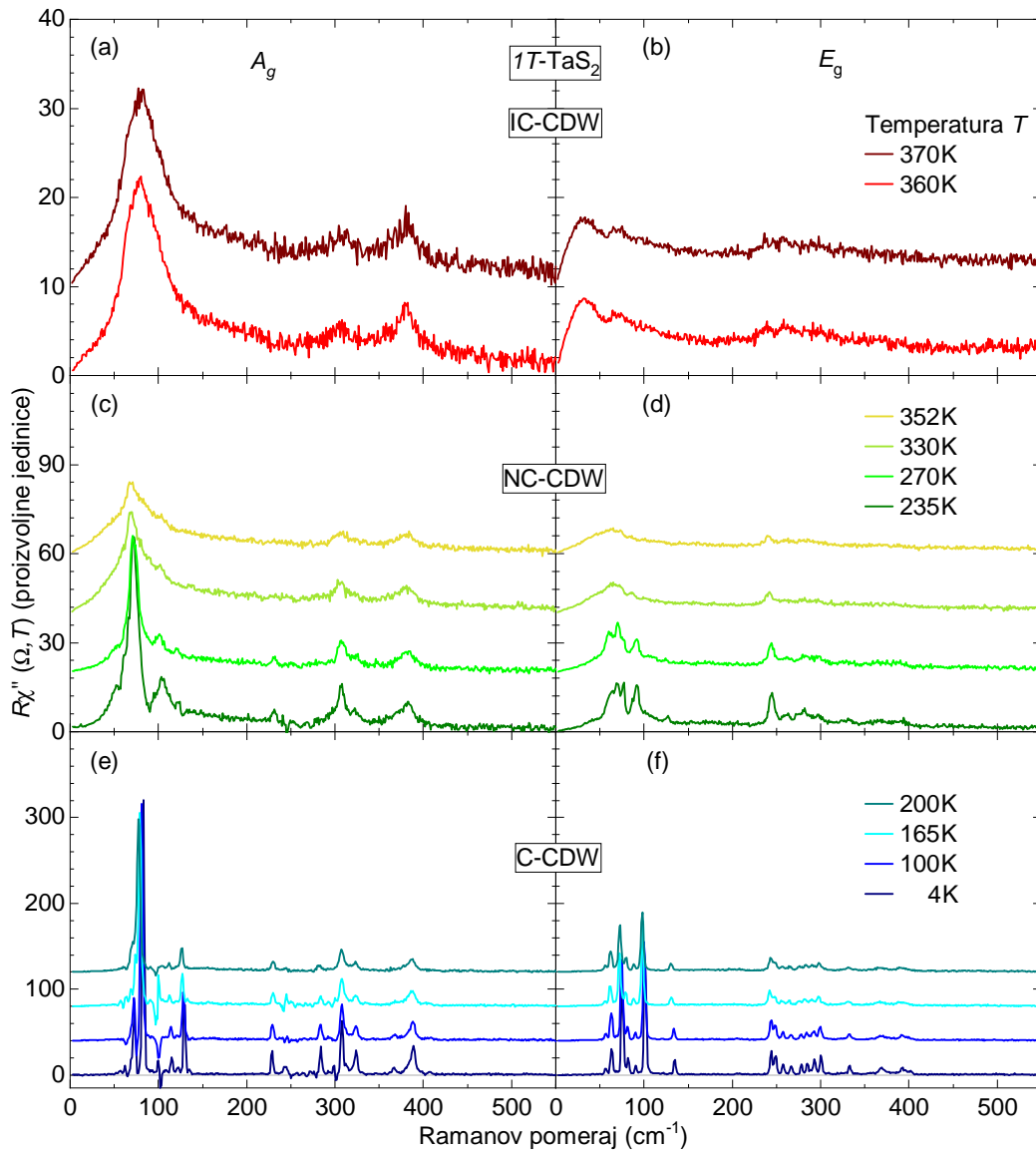
$n_o$	$\omega_{A_g} [cm^{-1}]$	$\omega_{E_g} [cm^{-1}]$
1	62,6	56,5
2	73,3	63,3
3	83,4	75,3
4	114,9	82,0
5	121,9	90,5
6	129,5	101,1
7	228,7	134,8
8	244,1	244,0
9	271,9	248,9
10	284,2	257,5
11	298,6	266,6
12	307,2	278,3
13	308,2	285,0
14	313,0	292,9
15	321,2	300,5
16	324,2	332,7
17	332,0	369,2
18	367,2	392,6
19	388,4	397,7

Tabela 6.2: Eksperimentalne vrednosti energije  $A_g$  i  $E_g$  ramanskih modova na  $T = 4$  K.

### 6.3.3 NC-CDW faza

Nekolicina istraživanja fokusiranih na ispitivanje fundamentalnih karakteristika NC-CDW faze složila se da ova je CDW faza  $1T$ -TaS<sub>2</sub> zapravo koegzistencija IC-CDW i C-CDW faza [150, 194]. To znači da bi u ramanskim spektrima snimljenim u temperaturskom opsegu između  $T_{IC}$  i  $T_C$  trebalo da postoje doprinosi oba faze. Ukoliko se

pogledaju eksperimentalni podaci sakupljeni u opsegu temperatura od  $T = 4\text{ K}$  do  $T = 370\text{ K}$ , tj. u sve tri CDW faze, jasno se vidi da se spektri u temperaturnom opsegu  $235\text{ K} < T < 352\text{ K}$ , kada se  $1T\text{-TaS}_2$  nalazi u NC-CDW fazi, sastoje od C-CDW (plave linije) i IC-CDW (crvene linije) doprinosa.



Slika 6.4: Simetrijski razloženi Ramanski spektri IC-CDW, NC-CDW i C-CDW faze  $1T\text{-TaS}_2$  na naznačenim temperaturama. U spektrima NC-CDW faze vide se doprinosi IC-CDW i C-CDW faza.

Na osnovu izložene diskusije zaključuje se da i rezultati Ramanove spektroskopije podržavaju scenario u kom je NC-CDW faza mešana faza koja se sastoji od C-CDW i IC-CDW domena koji se uzastopno smenjuju. Kako je spektar snimljen na  $T = 352\text{ K}$  poslednji u kom je moguće prepoznati doprinose C-CDW faze, a prva sledeća eksperimentalna temperatura je  $T = 360\text{ K}$ , procenjeno je da je temperatura faznog prelaza koji transformiše IC-CDW u NC-CDW strukturu između dve pomenute temperature.

## 6.4 Eksperimentalni dokazi otvaranja Motovog procepa u C-CDW fazi $1T\text{-TaS}_2$

Jedno od osnovnih svojstava CDW sistema je otvaranje impulsno zavisnog procepa u spektrima elektronskih ekscitacija. Ovaj procep često se u literaturi naziva CDW procep, i eksperimentalno je potvrđen u slojevitim kristalima  $1T\text{-TaS}_2$  [141, 142, 195]. Međutim, CDW procep nije jedini koji se otvara u C-CDW fazi  $1T\text{-TaS}_2$ . Rezultati različitih ARPES studija pokazali su da je Motov prelaz, do kog dolazi prilikom formiranja C-CDW faze, praćen otvaranjem dodatnog procepa. Ovaj dodatni procep otvara se u zonama koje se nalaze u okolini  $\Gamma$  tačke [156, 157]. Posmatrajući početne nagibe elektronskih delova ramanskih spektara može se doći do dodatnih saznanja o procepima. Naime, otvaranje procepa dovodi do smanjenja ukupnog broja elektrona  $N_F$  na Fermijevom nivou. Kako je početni nagib ramanskih spektara  $R \lim_{\Omega \rightarrow 0} \frac{\partial \chi''}{\partial \Omega} \propto N_F \tau_0$ , gde su u  $R$  uračunati samo eksperimentalni faktori, jasno je da će otvaranje procepa uticati na promenu početnog nagiba. Bitno je pomenuti da iako otvaranje procepa dovodi do potpunog opadanja intenziteta ispod ivica procepa na  $T = 0$ , na konačnim temperaturama dolazi do linearnog povećanja intenziteta na niskim energijama koji potiče od termalnih ekscitacija kvazičestica koje se rasejavaju.

### 6.4.1 Ramanski verteksi

S obzirom na to da različite simetrije projektuju različite delove Brillouinove zone u spektrima, pre početka analize ramanskih spektara, potrebno je izračunati ramanske vertekse za heksagonalnu simetriju  $1T\text{-TaS}_2$ .

Ako posmatramo određenu grupu simetrije  $G$ , čiji su simetrijski elementi  $R$ , a simetrijski operatori  $\hat{P}_R$ , možemo je opisati koristeći ireducibilne reprezentacije  $\Gamma_n$ , gde  $n$  označava određenu reprezentaciju. Za svaku od mogućih ireducibilnih reprezentacija postoje odgovarajuće bazisne funkcije  $\Phi_{\Gamma_n}^j$ . Ove bazisne funkcije koriste se kako bi se dobile matrice reprezentacije. Na osnovu teorije grupa za proizvoljnu funkciju

$$F = \sum_{\Gamma_n} \sum_j f_j^{\Gamma_n} \Phi_{\Gamma_n}^j, \quad (6.4)$$

moгуće je definisati operator projekcije na sledeći način

$$\hat{P}^{\Gamma_n} = \frac{d}{N} \sum_R \chi^{\Gamma_n}(R) * \hat{P}_R, \quad (6.5)$$

pri čemu isti mora da zadovoljava relaciju

$$\hat{P}^{\Gamma_n} F = \sum_j f_j^{\Gamma_n} \Phi_{\Gamma_n}^j. \quad (6.6)$$

U izrazu (6.5)  $N$  predstavlja broj simetrijskih operacija grupe  $G$ ,  $d$  je dimenzionalnost ireducibilne reprezentacije  $\Gamma_n$ , a  $\chi^{\Gamma_n}(R)$  je karakter matrice simetrijskog operatora  $R$ . Ako primenimo operaciju projekcije na određene ireducibilne reprezentacije dobijamo njene bazisne funkcije. Kako bazisne funkcije nisu jedinstvene, izbor proizvoljne funkcije  $F$  bira se u zavisnosti od konkretnog problema.  $1T$ -TaS<sub>2</sub> pripada tačkastoj grupi simetrije  $D_{3d}$  u kojoj postoji 12 simetrijskih operatora. Odgovarajuće transformacije koordinata usled delovanja ovih 12 simetrijskih operatora, kao i tabela odgovarajućih karaktera, predstavljene su u tabeli 6.3.

$\hat{P}_R$	$x'$	$y'$	$z'$	$\chi^{\Gamma_n}(R)$	
				$A_{1g}$	$E_g$
$E$	$x$	$y$	$z$	1	2
$C_3^1$	$-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y$	$z$	1	-1
$C_3^{-1}$	$-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y$	$z$	1	-1
$C_2'$	$x$	$-y$	$-z$	1	0
$C_2''$	$-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y$	$-z$	1	0
$C_2'''$	$-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y$	$-z$	1	0
$I$	$-x$	$-y$	$-z$	1	2
$S_6^1$	$\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y$	$-z$	1	-1
$S_6^{-1}$	$\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y$	$-z$	1	-1
$\sigma_v'$	$-x$	$y$	$z$	1	0
$\sigma_v''$	$\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y$	$z$	1	0
$\sigma_v'''$	$\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y$	$z$	1	0

Tabela 6.3: Simetrijske operacije  $\hat{P}_R$  sa odgovarajućom tabelom karaktera za  $D_{3d}$  tačkastu grupu simetrije.

Jedan od najbitnijih zadataka prilikom računanja ramanskih verteksa jeste određivanje funkcija koje će opisati periodičnost Brillouene zone. Kao probne funkcije moguće je odabrati sinusnu i kosinusnu funkciju koje će, redom, odgovarati neparnom i parnom paritetu reprezentacija. Ako u skladu sa tim za probnu funkciju  $F$  odaberemo funkciju koja od unutarravanske kristalne konstante  $a$  zavisi na sledeći način:  $F = \cos(k_x a)$ , za bazisnu funkciju  $A_{1g}$  se dobija

$$\Phi_{A_{1g}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{3} \left[ \cos(k_x a) + 2 \cos\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \right]. \quad (6.7)$$

Analogni postupak dovodi do bazisnih funkcija  $E_g$ , koje su:

$$\Phi_{E_g^1}(\mathbf{k}) = \frac{2}{3} \left[ \cos(k_x a) - \cos\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \right]. \quad (6.8)$$

Kako je  $E_g$  dvodimenzionalna reprezentacija, druga bazisna funkcija pronalazi se na osnovu potprostorne invarijantnosti simetrijskih operacija. Tako dobijena bazisna funkcija ima oblik

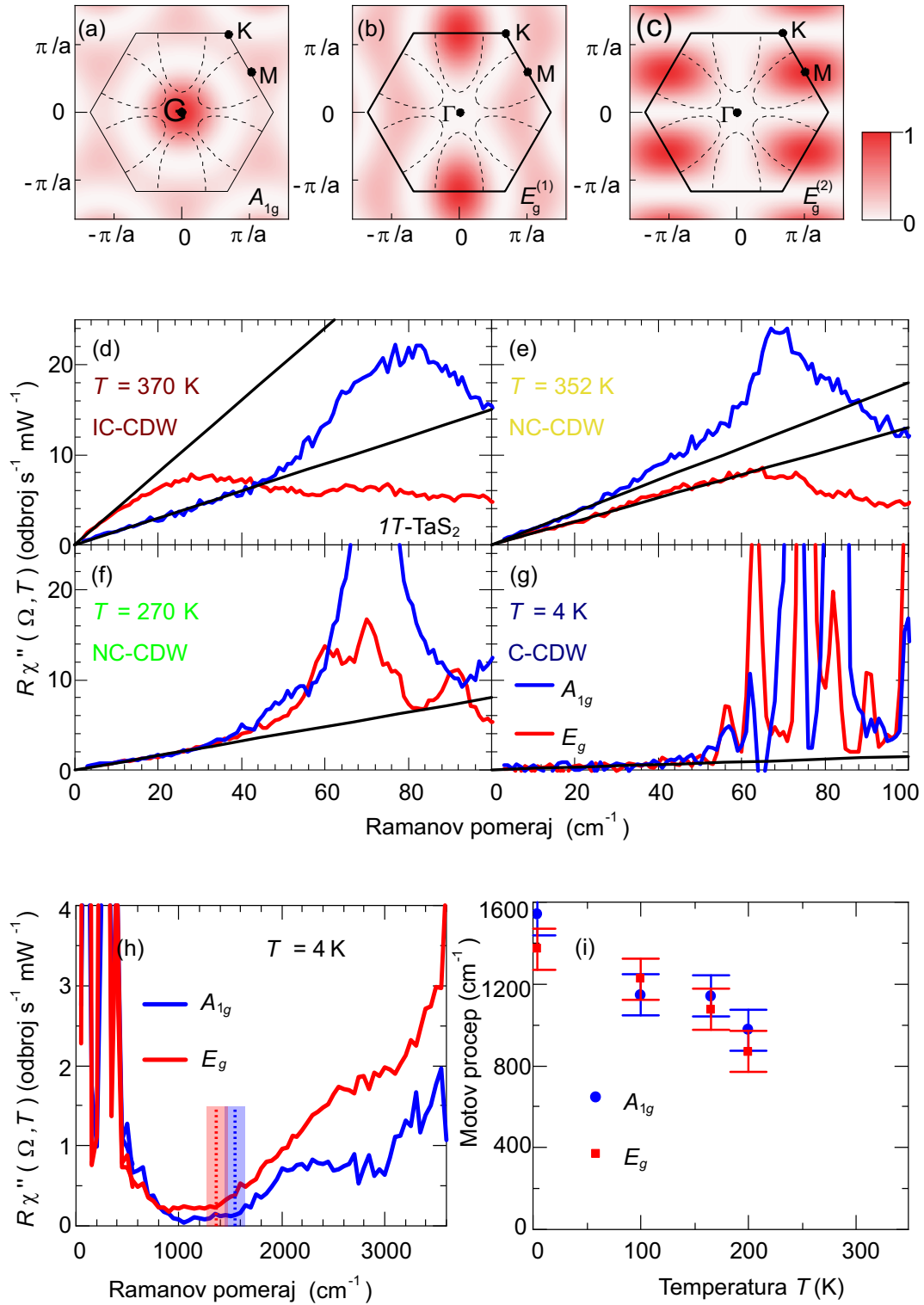
$$\Phi_{E_g^2}(\mathbf{k}) = 2 \sin\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right). \quad (6.9)$$

Na osnovu gore opisanog postupka dobijeni su ramanski verteksi heksagonalne simetrije  $1T$ -TaS<sub>2</sub>, prikazani na slikama 6.5(a)-6.5(c). Kao što se vidi,  $A_{1g}$  verteks projektuje oblast oko  $\Gamma$  tačke, dok  $E_g$  verteksi većinski projektuju granice Brillouenove zone. Na osnovu ARPES merenja pokazano je da do otvaranja CDW procepa dolazi u oblasti oko  $M$  tačaka, te bi njegovo otvaranje trebalo da ima veći uticaj na spektre merene u  $E_g$  kanalu. Nasuprot tome, Motov procep koji se otvara u okolini  $\Gamma$  tačke trebalo bi da dovede do snižavanja nagiba  $A_{1g}$  spektara.

## 6.4.2 Određivanje veličine Motovog procepa

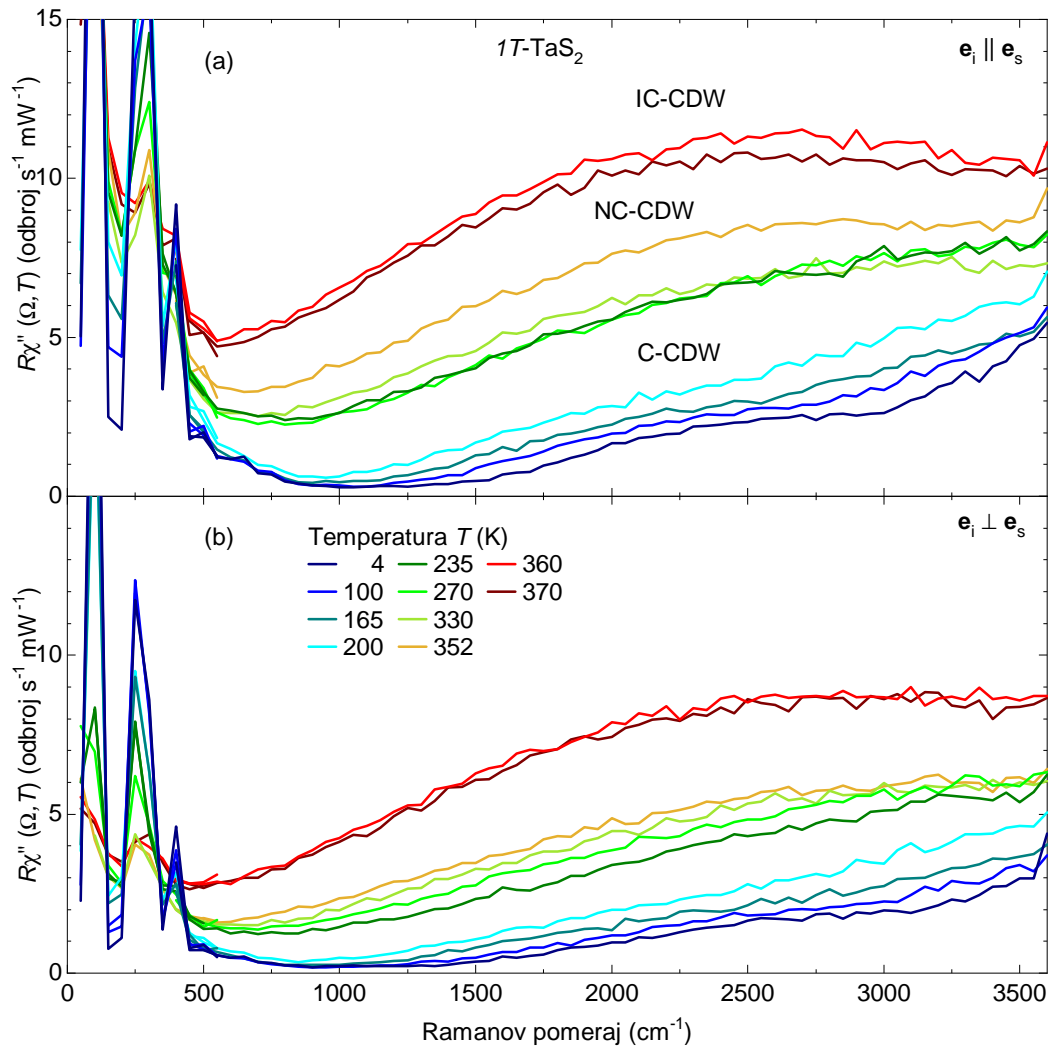
Početni nagibi ramanskih spektara mogu da posluže kao parametri za praćenje razvoja procepa u ispitivanom sistemu. Kako ne postoje eksperimentalni podaci za normalnu fazu, te se ne zna odnos inicijalnih nagiba spektara merenih u  $A_{1g}$  i  $E_g$  kanalima rasejanja u fazi u kojoj zasigurno ne postoji CDW procep, promena nagiba o kojoj se priča ima strogo relativno značenje. Ukoliko se analiza započne sa spektrima u prvoj CDW fazi koja se javlja u  $1T$ -TaS<sub>2</sub>, spektrima IC-CDW faze, primetno je da je inicijalni nagib manji u spektrima merenim u  $A_{1g}$ , nego u  $E_g$  kanalu rasejanja. Kako je već u IC-CDW fazi započeto otvaranje CDW procepa u okolini  $M$  tačaka, a koje su projektovane  $E_g$  verteksima, očekivao bi se suprotan odnos inicijalnih nagiba spektara.

Međutim kako, i pored toga što u IC-CDW fazi dolazi do delimičnog otvaranja CDW procepa,  $E_g$  verteksi i dalje projektuju Fermi površinu veruje se da su ovi doprinosi odgovorni za veći nagib spektra merenog u  $E_g$  kanalu rasejanja. Spuštanje temperature na  $T = 352$  K dovodi do naglog pada nagiba spektra merenog u  $E_g$  kanalu, ispod nagiba spektra merenog u  $A_{1g}$  kanalu rasejanja. Ovaj pad objašnjava se činjenicom da se na temperaturi  $T = 352$  K  $1T$ -TaS<sub>2</sub> nalazi u NC-CDW fazi, koja se opisuje postojanjem C-CDW domena unutar IC-CDW strukture. Pojava C-CDW domena dovodi do širenja CDW procepa, te samim tim i do primećenog pada u nagibu spektra merenog u  $E_g$  kanalu



Slika 6.5: Otvaranje Motovog i CDW procepa. (a-c) Fermi površina i ramanski verteksi normalne faze 1T-TaS<sub>2</sub> u naznačenim simetrijama. (d-g) Niskoenergetski ramanski spektri na naznačenim temperaturama u  $E_g$  (plava linija) i  $A_{1g}$  (crvena linija) simetriji. (h) Visokoenergetski spektri snimljeni na  $T = 4 \text{ K}$ . Vertikalne linije odgovaraju procenjenoj veličini Motovog procepa, a obojeni pravougaonici veličini greške. (i) Promena veličine Motovog procepa sa temperaturom.

rasejanja. Širenje C-CDW domena unutar približno samerljive strukture ne dovodi samo do povećanja CDW procepa, već i do postepenog otvaranja Motovog procepa u okolini  $\Gamma$  tačke. Kako dodatno snižavanje temperature dovodi do širenja i Motovog i CDW procepa to za posledicu ima postepeni pad nagiba spektra obe simetrije. Prva temperatura na kojoj se nagibi spektara merenih u oba kanala rasejanja poklapaju je  $T = 270$  K. Dalje spuštavanje temperature izaziva istovetne promene u nagibima ovih spektara, koji na temperaturi  $T = 4$  K gotovo opadaju na nulu. Nagib koji je približno jednak nuli ukazuje na to da u celoj Brillenovoj zoni dolazi do potpunog otvaranja procepa.



Slika 6.6: Ramanski spektri u rasponu energija od  $0 \text{ cm}^{-1}$  do  $3600 \text{ cm}^{-1}$  u (a) paralelnoj i (b) ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji na naznačenim temperaturama.

Praćenje relativne promene početnih nagiba spektara dve simetrije nije jedini način na koji je moguće doći do informacija o procepima u sistemu. Zapravo možda je i smiselnije govoriti o procepima u vidu gubitka intenziteta u spektrima ispod nekog određenog energetskog praga  $\Omega_{procep}$ . Ukoliko se pogledaju slike 6.5(g) i 6.5(h) vidi se da intenzitet u spektrima ne premašuje  $0,2 \text{ odbroja(mWs)}^{-1}$  ispod  $30 \text{ cm}^{-1}$  i  $0,3 \text{ odbroja(mWs)}^{-1}$  u rasponu od  $30$  do  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . U sistemima sa kolektivnim elektronskim fenomenima, poput CDW-a ili superprovodnosti, pomenuti prag je dat kao  $2\Delta$ , gde  $\Delta$  odgovara jednoče-

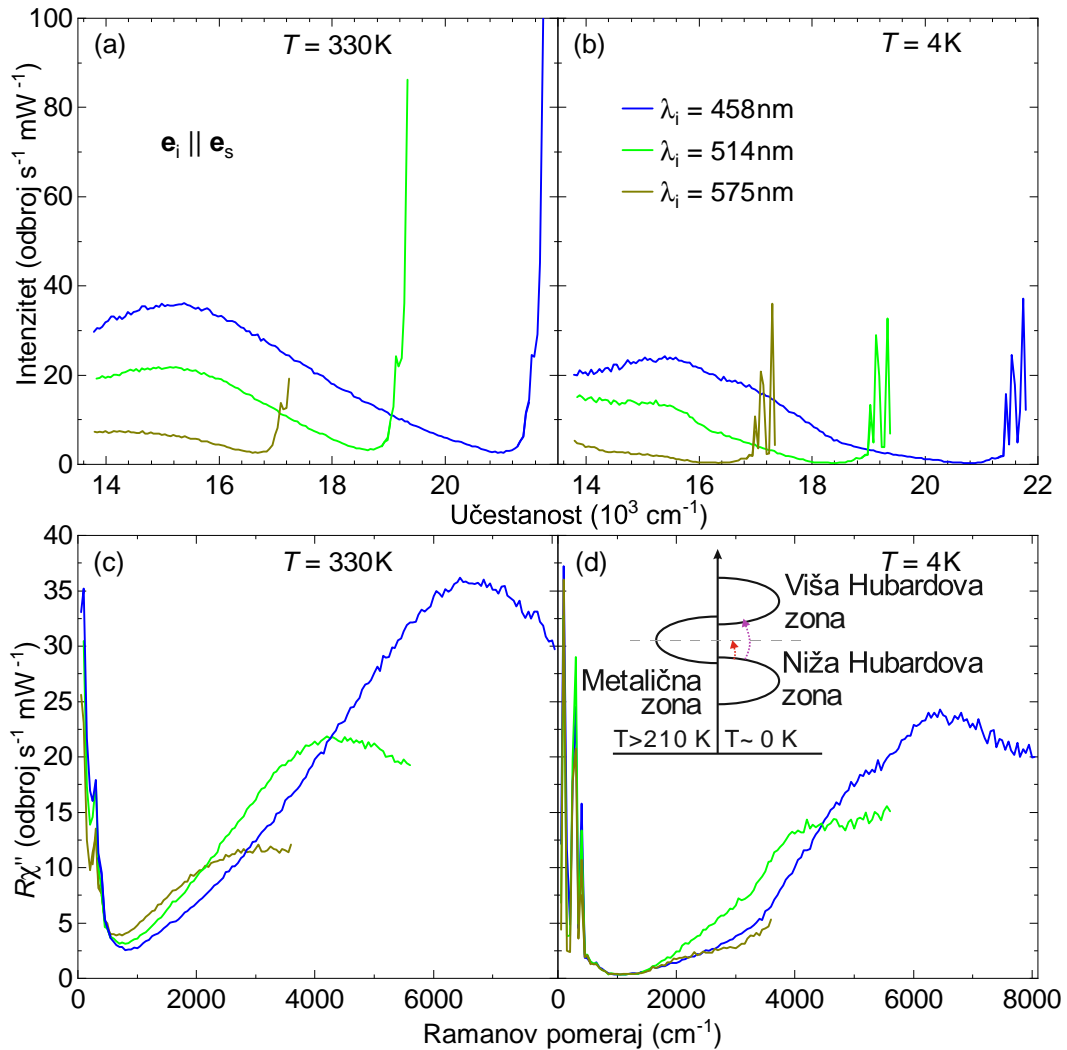


stičnom procepu. Ove sisteme najčešće karakteriše postojanje nagomilavanja intenziteta na višim energijama,  $\Omega > 2\Delta$ . Kao što se vidi na slikama 6.6 i 6.7, spuštanje temperature ne dovodi do nagomilavanja intenziteta, već do njegovog opadanja. Ovo opadanje dešava se u svim fazama, ali sa drugačijim stepenom promene. Očekivano, najveći pad dešava se u C-CDW fazi, i to ispod  $T = 210$  K. Na osnovu dosadašnjih saznanja o  $1T$ -TaS<sub>2</sub> nije moguće objasniti odsustvo očekivanog nagomilavanja intenziteta. Spektri predstavljeni na slici 6.6 mereni su sa korakom merenja od  $\Delta\Omega = 50$  cm<sup>-1</sup>, pri čemu je rezolucija korišćenog sistema bila  $\sigma \approx 20$  cm<sup>-1</sup>. U ovakvoj eksperimentalnoj postavci nemoguće je precizno odrediti položaje i oblike fononskih linija u delu spektra ispod 500 cm<sup>-1</sup>. Kao što je moguće primetiti, u spektrima merenim u NC-CDW i IC-CDW fazi javlja se široka struktura čiji je maksimum centriran u energetske oblasti od 2200 cm<sup>-1</sup> do 3200 cm<sup>-1</sup>. Ova široka struktura najverovatnije je posledica doprinosa luminiscencije. U C-CDW fazi dodatne podstrukture moguće je primetiti na oko 1500 cm<sup>-1</sup> i 3000 cm<sup>-1</sup>.

Nasuprot CDW sistemima, kod Motovih sistema fenomen nagomilavanja intenziteta na višim energijama usled otvaranja Motovog procepa još uvek nije uočen. Kako se u Motovim sistemima provodna zona oko Fermijeve energije  $E_F$  simetrično cepa na višu i nižu Hubbardovu zonu [Slika 6.7(d)] očekivano je da eksperimentalni rezultati budu isti kao i u slučaju poluprovodnika sa izuzetno malom provodnom zonom ili izolatora. To znači da je kada je temperatura  $T = 0$  K moguće razlikovati međuzonski deo čiji oblik zavisi od samih zona i oblast u kojoj uopšte nema intenziteta. Očekuje se da unutar procepa dolazi do termalnih ekscitacija kada se sistem nalazi na nekoj konačnoj temperaturi  $T$ . Kada se pogledaju spektri snimljeni na najnižoj eksperimentalnoj temperaturi, u obe simetrije, vidi se da ispod energetskog praga postoji ravni gotovo nestajući elektronski kontinuum na koji su superponirane fononske linije. Ovaj prag ima malu zavisnost od simetrije. Posmatrajući visokoenergetski deo spektra primetno je da iznad energetskog praga dolazi do porasta intenziteta. Ovaj prag energije, prikazan u vidu vertikalne linije na slici 6.5(g), može da se shvati kao dužina udaljenosti niže Hubbardove zone od Fermijeve energije  $E_F$  ili kao polovina rastojanja između više i niže Hubbardove zone. Njegova procenjena vrednost iznosi 1350–1550 cm<sup>-1</sup>  $\equiv$  170–190 meV i odlično se slaže sa veličinom procepa dobijenom skenirajućom elektronskom mikroskopijom, infracrvenom spektroskopijom i u ARPES eksperimentu [141, 157, 196]. S obzirom na to da se sa podizanjem temperature smanjuje veličina procepa u obe simetrije, rezultati analizirani na ovaj način ukazuju na mogućnost postojanja procepa u NC-CDW fazi. Nažalost, zbog prisustva doprinosa luminiscencije u spektrima u NC-CDW fazi [Slika 6.7], koji se preklapaju sa ramanskim signalom, nije moguće ispratiti razvoj procepa iznad temperature C-CDW faznog prelaza.

Da bi se potvrdila tačnost dobijenih rezultata veličine procepa provereno je da li i na kojim energijama postoje doprinosi luminiscencije u ramanskim spektrima. Ramanski spektri mereni u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji koristeći tri različite laserske linije kao izvore pobude prikazani su na slici 6.7. Na temperaturi  $T = 330$  K u svim spektrima javlja se široki pik koji je centriran na oko 15200 cm<sup>-1</sup>. Kako se intenzitet ovog pika sman-

juje sa smanjenjem energije lasera, u spektrima u kojima je intenzitet prikazan u funkciji ramanskog pomeraja vidi se da se položaj pika menja sa promenom talasne dužine lasera. Ovakvo ponašanje ukazuje na luminiscentnu prirodu pika. Na niskim temperaturama nemoguće je pronaći isti pik, već se javlja slaba struktura koja je najintenzivnija kada se koristi plava laserska linija. Kada se spektri predstave u funkciji Ramanovog pomeraja primetne su dve promene u spektrima za sve talasne dužine lasera – na  $1500\text{ cm}^{-1}$  i na  $3000\text{ cm}^{-1}$ .



Slika 6.7: Doprinosi luminiscencije ramanskim spektrima. Zavisnost intenziteta od učestanosti na temperaturama (a)  $T = 330\text{ K}$  i (b)  $T = 4\text{ K}$ . (c) i (d) Ramanska susceptibilnost izračunata iz (a) i (b) u funkciji Ramanovog pomeraja. Maksimum doprinosa luminiscentnog pika osenčen je sivom bojom.

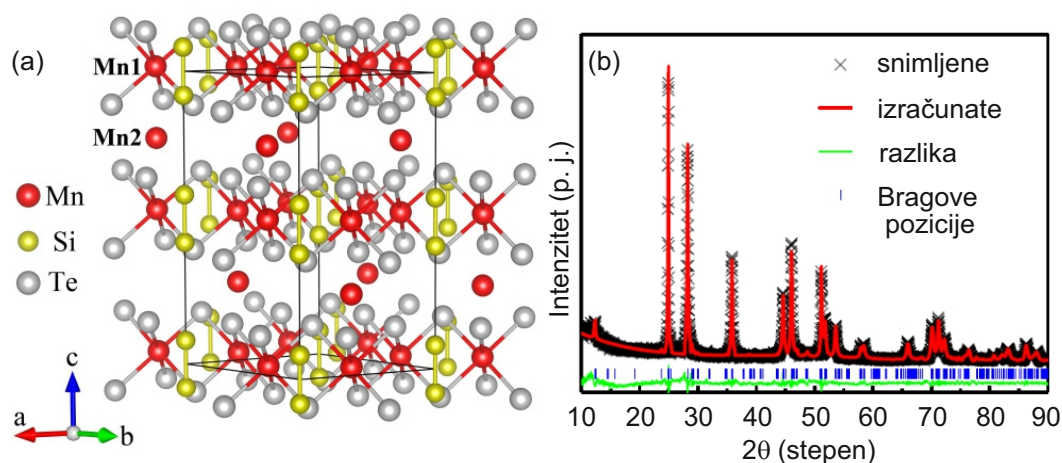
S obzirom na to da se položaji ovih struktura ne menjaju sa promenom talasne dužine lasera oni su najverovatnije doprinosi neelastično rasejane svetlosti. Kao što je prethodno pomenuto, u C-CDW fazi dolazi do cepanja provodne zone na višu i nižu Hubbardovu zonu. Ovo cepanje posledica je toga što Kulonova odbojna sila nadjačava smanjenu širinu zone. Shodno tome, pretpostavka je da promene u spektru na oko  $1500\text{ cm}^{-1}$  potiču od ovog cepanja i odgovaraju razlici najviše energije niže Hubbardove zone i Fermi energije

$E_F$ , dok pik na oko  $3000 \text{ cm}^{-1}$  odgovara rastojanju između najviše energije niže i najniže energije više Hubbardove zone. Ako se ovaj scenario uzme kao tačan, neophodno je ponuditi odgovor na pitanje u koje nepopunjeno stanje iznad  $E_F$  se rasejavaju elektroni u procesima rasejanja prvog reda. U skladu sa skorašnjim rezultatima tunelirajuće spektroskopije moglo bi da se očekuje da određena gustina stanja potiče od metaličnih zidova između različito uređenih oblasti duž  $c$  ose. Kako su ovi kvazi-jednodimenzionalni zidovi topološki izuzetno mali, oni bi dali osnovu za rasejanje na visokim energijama, ali gustina stanja ne bi bila dovoljna da njihov intenzitet na niskim energijama bude merljiv u eksperimentu Ramanovog rasejanja.

# 7 Magnetni fazni prelazi u $Mn_3Si_2Te_6$

## 7.1 Sinteza i kristalna struktura

Slojeviti kristali  $Mn_3Si_2Te_6$  dobijeni su topljenjem mešavine sačinjene od Mn žetona, grumena Si i kuglica Te. Ovako pripremljena smeša ubačena je u izolovanu kvarcnu cev. Kvarcna cev u period d 20 h zagrevana je na temperaturu od  $1100^\circ$ . Nakon tih 20 h, hlađena je sa korakom od  $1^\circ\text{C}/\text{h}$  do postizanja temperature od  $850^\circ\text{C}$ .



Slika 7.1: (a) Kristalna struktura  $Mn_3Si_2Te_6$ . (b) XRD difraktogram  $Mn_3Si_2Te_6$  praha na sobnoj temperaturi. Bragove refleksije prostorne grupe  $P\bar{3}1c$  su date vertikalnim linijama. Slika je preuzeta iz [160].

Kristalna struktura ovako dobijenih slojevitih  $Mn_3Si_2Te_6$  određena je na osnovu rezultata XRD eksperimenta. XRD podaci dobijeni su korišćenjem Rigaku Miniflex difraktometar sa Cu  $K\alpha$  izvorom zračenja ( $\lambda = 0,15418$  nm).

Detaljnije objašnjenje metode narastanja, tumačenje XRD rezultata, kao i ispitivanje magnetnih svojstava korišćenih slojevitih kristala  $Mn_3Si_2Te_6$  moguće je pronaći u referenci [160]. Dobijeni difraktogrami uspešno su modelovani modelom koji odgovara pros-

tornoj grupi simetrije  $P\bar{3}1c$ , i pokazali su veliku čistoću dobijenih uzoraka. Vrednosti parametara kristalne rešetke dobijeni iz XRD eksperimenta su  $a = 7,046(2)$  Å i  $c = 14,278(2)$  Å.

Narastanje, XRD eksperiment i ispitivanje magnetnih svojstava kristala  $\text{CrI}_3$  urađeni su od strane prof. dr Čedomira Petrovića i saradnika u Brukhejven nacionalnoj laboratoriji u Sjedinjenim Američkim Državama.

## 7.2 Dinamika rešetke

Dinamika rešetke slojevitih kristala  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  ispitivana je u eksperimentu Ramanovog rasejanja. Eksperimentalna postavka u Centru za čvrsto stanje i nove materijale Instituta za fiziku u Beogradu, korišćena u tu svrhu, opisana je u poglavlju 2.4.2. Spektrometar je podešen da radi u oduzimajućem režimu sa kombinacijom difrakcionih rešetki 1800/1800/2400 zarez/mm. Rezolucija spektrometra uporediva je sa širinom Gausijana od  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Korišćena geometrija rasejanja je geometrija rasejanja unazad. Kao izvor pobude korišćena je 514 nm linija Coherent  $\text{Ar}^+/\text{Kr}^+$  jonskog lasera. Laser je fokusiran na uzorak pomoću objektiva sa uvećanjem  $50\times$ . Sva merenja vršena su sa uzorkom u kriostatu, sa visokim vakuumom ( $10^{-6}$  bar). Primećeno je da se na površini kristala  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ , kada se nađu u kontaktu sa vazduhom, jako brzo formira sloj  $\text{TeO}_2$  koji nadjačava ostale doprinose u eksperimentu Ramanovog rasejanja. Da bi se izbegli doprinosi  $\text{TeO}_2$  u spektrima, cepanje uzorka vršeno je na uzorku smeštenom unutar kriostata, kako bi se odmah nakon cepanja započelo s vakuumiranjem. Uzorak je smešten unutar kriostata tako da se pravac upadnog zračenja poklapa sa kristalografskom  $c$  osom. Svi spektri korigovani su za Boze faktor.

### 7.2.1 Polarizaciona zavisnost: Asignacija fononskih modova

Na svim eksperimentalno dostupnim temperaturama  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  kristališe u trigonalnu kristalnu strukturu koja pripada  $P\bar{3}1c$  prostornoj grupi simetrije. Raspodela fononskih modova predviđena simetrijskom analizom u tom slučaju je:

$$\Gamma_{Raman} = 5A_{1g} + 11E_g, \quad (7.1)$$

$$\Gamma_{IR} = 6A_{2u} + 11E_u, \quad (7.2)$$

$$\Gamma_{acoustic} = A_{2u} + E_u. \quad (7.3)$$

U tabeli 7.1 prikazane su pozicione simetrije atoma, njihovi doprinosi fononima iz  $\Gamma$ -tačke, ireducibilne reprezentacije i Ramanovi tenzori modova.

Prostorna grupa simetrije: $P\bar{3}1c$	
Atomi	Ireducibilne reprezentacije
Mn (2c)	$A_{2g} + A_{2u} + E_g + E_u$
Mn (4f)	$A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + A_{2u} + 2E_g + 2E_u$
Si (4e)	$A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + A_{2u} + 2E_g + 2E_u$
Te (12i)	$3A_{1g} + 3A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 6E_g + 6E_u$

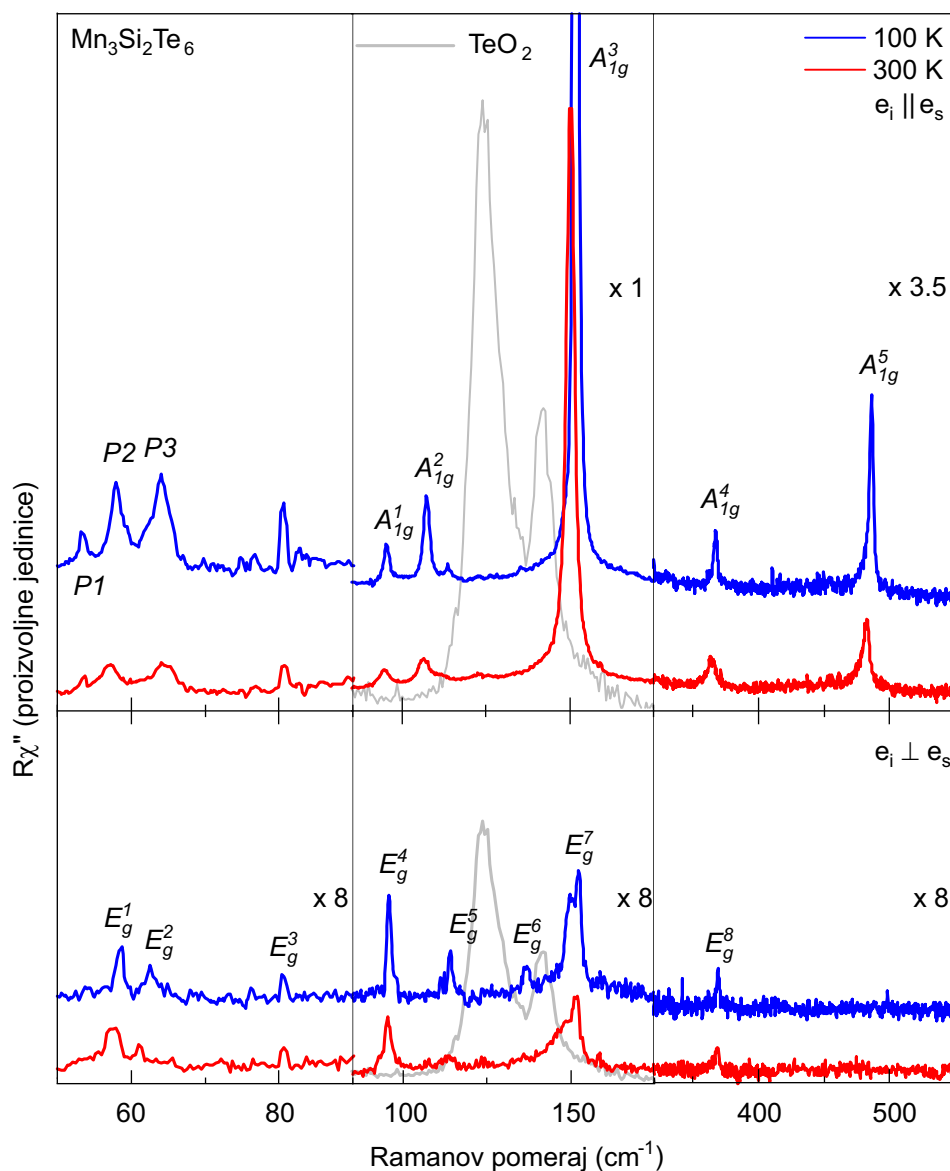
  

$A_{1g} = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$	${}^1E_g = \begin{pmatrix} c & & \\ & -c & d \\ & d & \end{pmatrix}$	${}^2E_g = \begin{pmatrix} & -c & -d \\ -c & & \\ d & & \end{pmatrix}$
--	--	--

Tabela 7.1: Pozicione simetrije Mn, Si i Te atoma, njihov doprinos fononima iz  $\Gamma$ -tačke za  $P\bar{3}1c$  simetriju kristalne strukture. Ramanovi tenzori odgovarajuće prostorne grupe predstavljeni su u donjem delu tabele.

Na osnovu Ramanovih tenzora vidi se da se od šesnaest Raman aktivnih modova očekuje jedanest  $E_g$  modova koji se javljaju u spektrima snimljenim i u paralelnoj i u ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji, dok se preostalih pet  $A_{1g}$  modova javlja samo u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji. Ramanski spektri slojevitih kristala  $Mn_3Si_2Te_6$  snimljeni u obe polarizacione konfiguracije, na temperaturama 100 K i 300 K, prikazani su na slici 7.2. Kao što se vidi, u spektrima paralelne polarizacione konfiguracije vidi se osam, umesto pet, fononskih linija. Razlog povećanog broja modova može biti višestruk. Naime, dodatni pikovi mogu biti posledica aktivacije infracrvenih ili neaktivnih modova usled neuređenosti kristalne strukture i/ili smanjena striktnosti selekcionih pravila. Međutim, s obzirom na to su dodatni pikovi vidljivi samo u  $A$  simetriji, veća je verovatnoća da su u pitanju *overtone* stanja. Do uočavanja *overtone* stanja u ramanskim spektrima može doći kao posledica pojačanog sparivanja fonona sa drugim ekscitacijama, poput spin-fonon sparivanja. Pored spomenutih modova  $A_{1g}$  simetrije, u spektrima se javlja još devet pikova koji se ponašaju u skladu sa selekcionim pravila  $E_g$  simetrijskih modova. Pik koji se u svim spektrima nalazi na oko  $153,1 \text{ cm}^{-1}$  odgovara  $A_{1g}^3$  modu. Njegova uočljivost u spektrima dobijenim u ukrštenoj geometriji posledica je efekta curenja (*leakage*) usled prisustva defekata ili lošeg poravnjanja uzorka. To znači da se u spektrima slojevitih kristala  $Mn_3Si_2Te_6$  javlja osam od očekivanih jedanaest  $E_g$  simetrijskih modova. Odsustvo tri moda može da se objasni njihovim slabim intenzitetom ili ograničenom rezolucijom spektrometra. U skladu sa iznetom analizom urađena je asignacija spektara, koja je predstavljena u okviru slike 7.2. Eksperimentalne energije fonona i njihove simetrije prikazane su u tabeli 7.2.

Predstavljeni ramanski spektri drastično se razlikuju od spektara slojevitih kristala  $Mn_3Si_2Te_6$  koje je moguće pronaći u referenci [162]. U pomenutom istraživanju prijavljena su samo dva moda, jedan  $E_g$  mod na oko  $118,4 \text{ cm}^{-1}$  i jedan  $A_{1g}$  mod na oko  $136,9 \text{ cm}^{-1}$ . Ovaj broj drastično se razlikuje od očekivanih šestanest Raman aktivnih



Slika 7.2: Ramanski spektri slojevitih kristala  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  u dve geometrije rasejanja na 300 K (crvena linija) i 100 K (plava linija). Siva linija predstavlja skalirani spektar  $\text{TeO}_2$  snimljen na 300 K. Pikovi koji se javljaju u obe geometrije prepoznati su kao  $E_g$  simetrijski modovi, dok su oni koji se vide samo za paralelnu polarizacionu konfiguraciju prepoznati kao  $A_{1g}$  simetrijski modovi.

moda i jedanaest uočenih u ramanskim spektrima na slici 7.2. Takođe, ako se uporede energije modova prijavljenih u [162] i energije najbližih modova odgovarajuće simetrije iz tabele 7.2 primećuje se neslaganje veće od 30%. Uz sve to, širina fononskih linija prijavljena u [162] drastično je veća od širine bilo koje fononske linije u ramanskim spektrima na slici 7.2. Shodno tome, postavlja se pitanje odakle potiče toliko neslaganje između ramanskih spektara istog materijala. Kako je već pomenuto, u toku ovog istraživanja primećeno je da slojeviti kristali  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  jako brzo oksidiraju, što za posledicu ima formiranje sloja  $\text{TeO}_2$  na površini, te je jedno od mogućih objašnjenja ove razlike prisustvo  $\text{TeO}_2$  u spektrima prikazanim u [162]. Ukoliko se detaljnije pogledaju ramanski

spektri  $\text{TeO}_2$  mereni na 300 K prikazani u vidu sive linije na slici 7.2, uočljivo je odlično slaganje sa spektrima prijavljenim u [162]. U shvru što tačnijih rezultata istraživanja dinamike rešetke slojevitih kristala  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  eksperiment Ramanovog rasejanja vršen je nekoliko različitih kristala  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ . U svakom od njih dobijeni su istovetni rezultati, koji su u saglasnosti sa spektrima prikazanim na slici 7.2.

Prostorna grupa $P\bar{3}1c$	
Simetrija	Eksperiment ( $\text{cm}^{-1}$ )
$P1^*$	53,3
$P2^*$	57,6
$E_g^1$	58,5
$E_g^2$	62,51
$P3^*$	64,2
$E_g^3$	80,4
$A_{1g}^1$	95,3
$E_g^4$	95,9
$A_{1g}^2$	107,3
$E_g^5$	114,0
$E_g^6$	136,6
$E_g^7$	149,8
$A_{1g}^3$	153,1
$A_{1g}^4$	367,9
$E_g^8$	369,4
$A_{1g}^5$	486,7

\* pikovi se ponašaju u skladu sa  $A_{1g}$  selekcionim pravilima

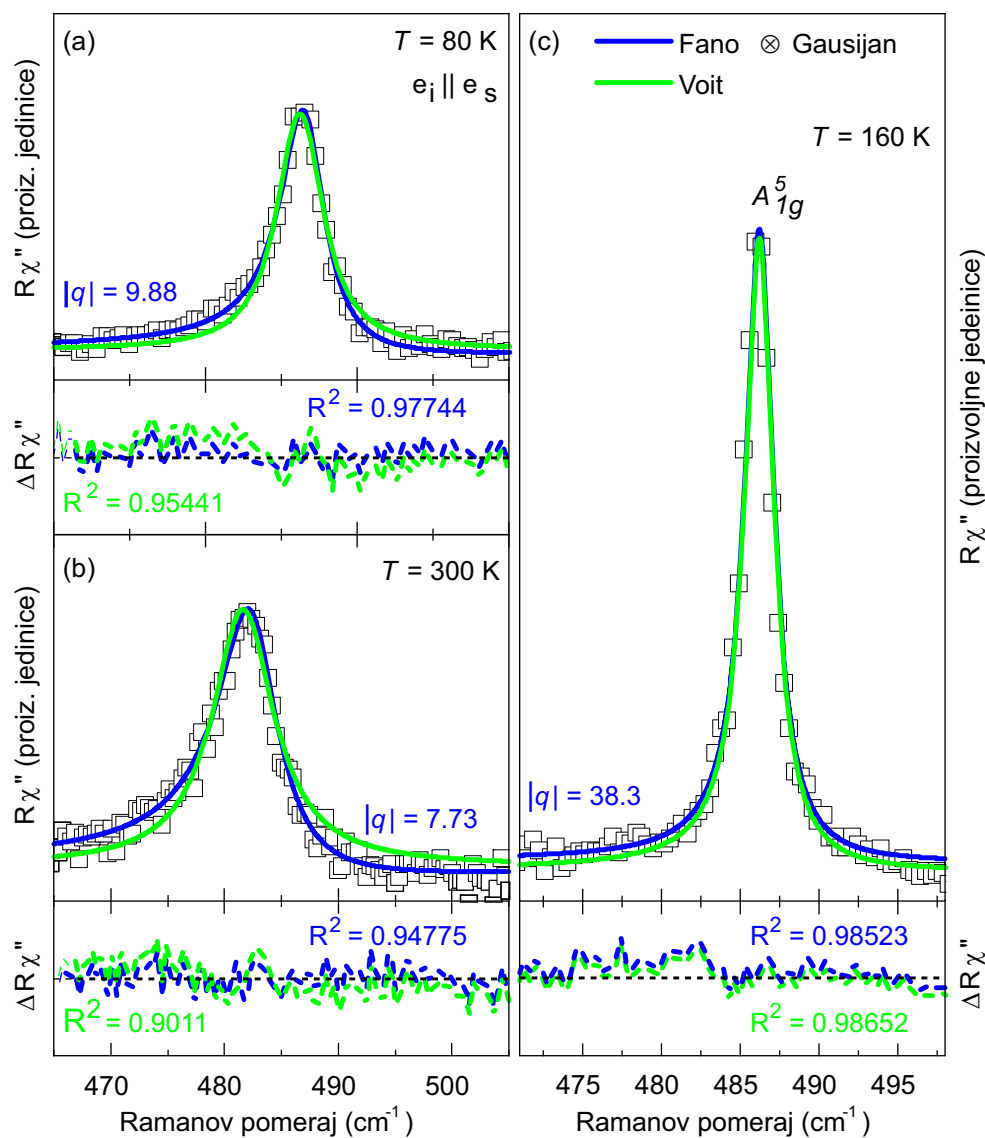
Tabela 7.2: Simetrije i energije  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  fonona. Eksperimentalne vrednosti su dobijene na temperaturi 100 K, sa eksperimentalnom greškom  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ .

## 7.2.2 Temperaturska zavisnost: Spin-fonon interakcija i fazni prelazi

Ukoliko se detaljnije pogledaju fononske linije u spektrima na slici 7.2 vidi se da većina linija ima asimetrični oblik. Asimetričnost fononskih linija može poticati od prisustva defekata u merenim uzorcima. Međutim, kada su defekti prisutni u merenim materijalima oni ne utiču samo na oblik linije, već i na širinu. Kako su pikovi na slici 7.2 prilično uski, mala je verovatnoća da asimetričnost potiče od prisustva defekata. Sparivanje fonona sa



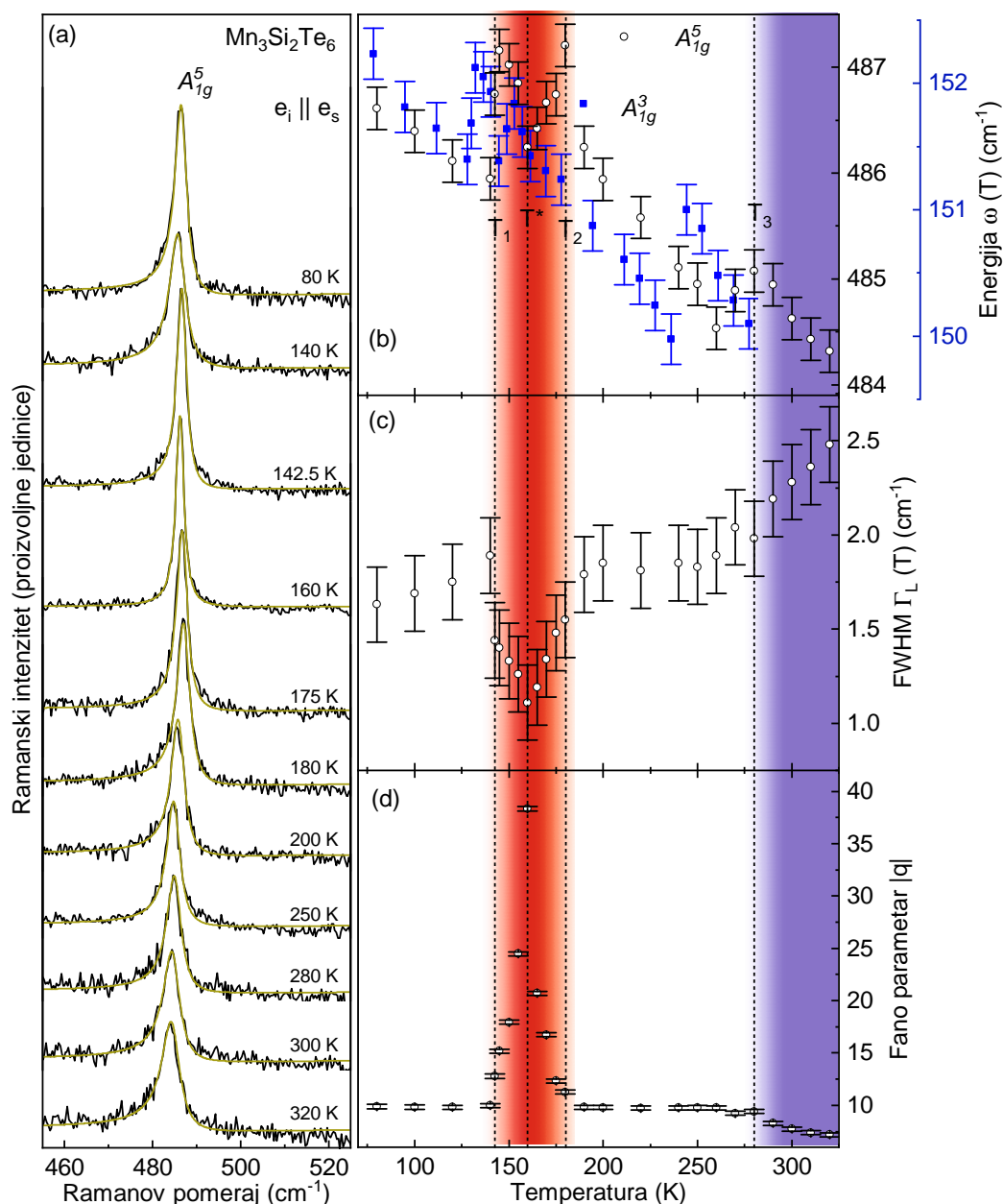
kontinuumom (npr. spin-fonon sparivanje) takođe može dovesti do asimetrije fononskih linija. S obzirom na to da asimetričnost fononskih linija može ukazivati na zanimljive fizičke fenomene u materijalu, neophodno je detaljno ispitivanje oblika fononskih linija. U tu svrhu analiziran je najintenzivniji mod u spektrima, koji se ne preklapa ni sa jednom drugom fononskom linijom, i koji se javlja na oko  $486,7 \text{ cm}^{-1}$  –  $A_{1g}^5$  mod.



Slika 7.3: Kvantitativna analiza ramanskog  $A_{1g}^5$  simetrijskog moda na naznačenim temperaturama. Linija dobijena korišćenjem Voitovog profila prikazane su zelenom bojom, a linija dobijena kao konvolucija Fano profila i Gausijana prikazane su zelenom bojom.

Kvantitativna analiza fononske linije ovog moda urađena korišćenjem simetričnog Voitovog profila i konvolucije asimetričnog Fano profila sa Gausovim profilom. Oba profila spektralnih linija detaljno su objašnjena u poglavlju 2.2.5 ove disertacije. Rezultati modelovanja spektralne regije  $A_{1g}^5$  simetrijskog moda na naznačenim temperaturama, zajedno sa vrednostima Fano parametra  $|q|$ , prikazani su na slici 7.3. Linije dobijene korišćenjem Voitovog profila prikazane su zelenom bojom, a linije koje su dobijene modelovanjem

spektra sa konvolucijom Fano profila i Gausijana prikazane su plavom bojom. Na temperaturama 80 K i 300 K [Slike 7.3(a) i 7.3(c)] bolje slaganje dobijeno je korišćenjem asimetrične linije. Na suprot tome, na temperaturi od 160 K dobijena vrednost Fano parametra, kao i poređenje između dva korišćena profila, ukazuje na simetričnu liniju. To znači da se oblik linije transformiše iz asimetričnog u simetrični, da bi se opet vratio u asimetrični. Da bi se tačno utvrdilo na kojim temperaturama do ovih transformacija dolazi urađena su temperaturno zavisna merenja.



Slika 7.4: (a) Spektralna oblast  $A_{1g}^5$  Raman aktivnog moda merena u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji na naznačenim temperaturama. Spektri su modelovani linijama konvolucije Fano profila i Gausijana (zelene linije). Temperaturna zavisnost (b) energije  $A_{1g}^3$  i  $A_{1g}^5$  modova, kao i (c) širine i (d) Fano parametra  $|q|$   $A_{1g}^5$  moda dobijena u drugom ciklusu merenja.

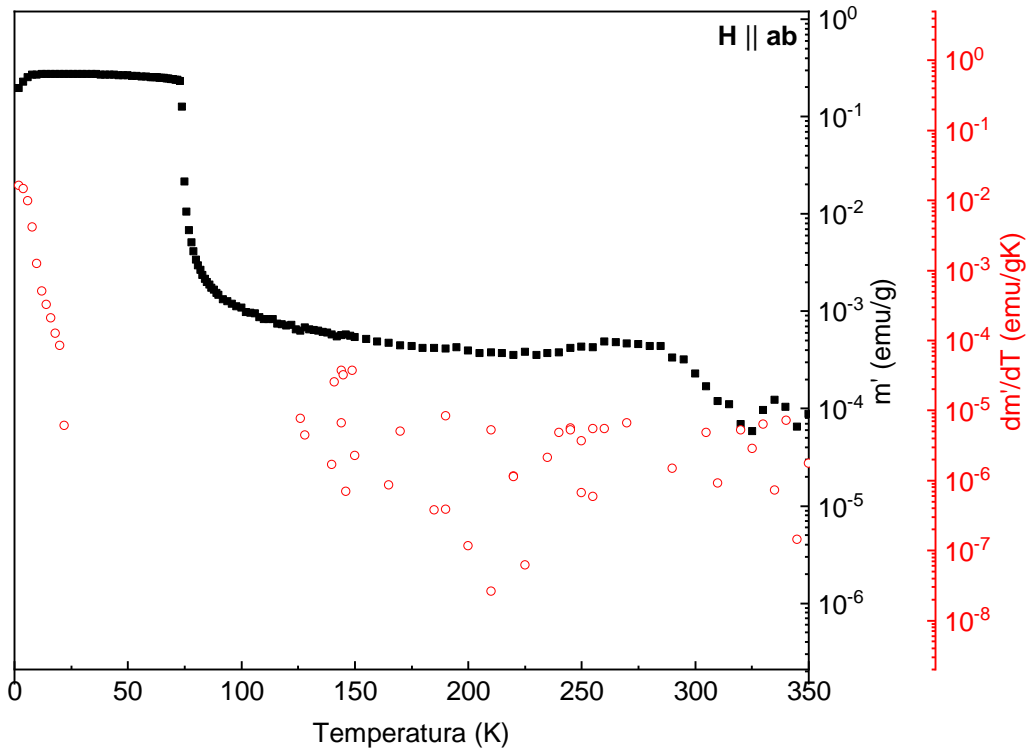
Spektralna regija  $A_{1g}^5$  simetrijskog moda na naznačenim temperaturama, zajedno sa

temperaturskom zavisnosti parametara  $A_{1g}^3$  i  $A_{1g}^5$  modova predstavljena je na slici 7.4.  $A_{1g}^3$  modelovan je linijom Voitovog profila, dok je  $A_{1g}^5$  modelovan linijom koja predstavlja konvoluciju Fano profila i Gausijana. Posmatrajući rezultate predstavljene na slici 7.4 vidi se da se sa podizanje temperature  $A_{1g}^5$  mod pomera ka nižim energija, i širi, sve do temperature  $T_1 = 142,5$  K. Na sledećoj eksperimentalnoj temperaturi dolazi do naglog sužavanja istog moda i pomeranja ka višim energijama. Nakon toga, mod nastavlja da se sužava, ali počinje da se pomera ka nižim energijama. Na temperaturi  $T^* = 160$  K  $A_{1g}^5$  moda dostiže svoj najuži oblik. Podizanje temperature do  $T_2 = 190$  K dovodi do ponovnog širenja fononske linije i pomeranja moda ka nižim temperaturama. Na temperaturi  $T_2 = 190$  K energija  $A_{1g}^5$  mod opet naglo opada, i nastavlja da pada sve do  $T_3 = 280$  K. U ovom rasponu temperatura širina fononske linije je u blagom porastu. Temperaturska zavisnost energije  $A_{1g}^3$  Raman aktivnog moda pokazuje slično ponašanje.

Zanimljiva i krajnje neočekivana temperaturska zavisnost primećena je i u slučaju Fano parametra  $|q|$  [Slika 7.4(d)]  $A_{1g}^5$  simetrijskog moda. Naime, na najnižim eksperimentalnim temperaturama  $A_{1g}^5$  mod je izražen asimetričan sa Fano parametrom  $|q| = 9,9$ . Zagrevanje uzorka sve do temperature  $T_1 = 142,5$  K nema preterano velik uticaj na asimetričnost. Međutim, dalje podizanje temperature dovodi do naglog skoka Fano paramtera, odnosno smanjene asimetričnosti fononske linije  $A_{1g}^5$  moda. Na temperaturi  $T^* = 160$  K mod  $A_{1g}^5$  postaje potpuno simetričan, sa vrednosti Fano parametra  $|q| = 38,8$  [Slika 7.3(c)]. Dodatno povećanje temperature dovodi do snižavanja Fano parametra i do ponovne uspostave asimetrične linije na  $T_2$ . U temperaturskom rasponu od  $T_2$  do  $T_3$  vrednost Fano parametra je skoro konstantna. Prelaskom temperature  $T_3$   $A_{1g}^5$  mod postaje još asimetričniji, postičući minimum vrednosti Fano parametra na najvišoj eksperimentalno dostupnoj temperaturi  $T = 320$  K.

Primećene promene u ramanskim paramerima najčešće ukazuju na jedan ili više faznih prelaza. Međutim, kao što je pomenuto, jedini prijavljeni fazni prelaz u  $Mn_3Si_2Te_6$  je fazni prelaz drugog reda između ferimagnetne i paramagnetne faze, do kog dolazi na temperaturi od  $T = 78$  K [160, 162]. Ova temperatura znatno je niža od svih eksperimentalnih temperatura na kojima su primećene najznačajnije promene u ramanskim spektrima. Premda primećena asimetrja fononskih linija na temperaturama iznad  $T_C$  može biti povezana sa pojačanom spin-fonon interakcijom, kao što je to slučaj kod  $CrSiT_3$  [159], ona nije dovoljna kako bi se objasnile nagle promene karakteristika  $A_{1g}^5$  moda. Jedan od mogućih scenarija je da ono potiče od postojanje frustriranih magnetnih faza. Ako se dobijeni rezultati analiziraju u skladu sa tom pretpostavkom može se reći da na temperaturi  $T_1$  dolazi do promene u prirodi magnetnih fluktuacija. Ova promena izaziva skok u energiji fonona, praćen snižavanjem spin-fonon sparivanja koje se u spektrima manifestuje kao sužavanje i promena oblika fononske linije moda. Na temperaturi  $T^*$  mod postaje u potpunosti simetričan, te je spin-fonon interakcija gotovo zanemarljiva. Podizanje temperature dovodi do postepenog porasta spin-fonon interakcija, koja na temperaturi  $T_2$  dostiže vrednosti uporedive sa početnim ( $\sim 10$ ), usled još jedne promene u prirodi ma-

gnetnih fluktuacija. Nakon monotonog razvoja fononskih parametara na temperaturi  $T_3$  energija fonona trpi još jednu naglu promenu praćenu jačanjem spin-fonon interakcije. Premda dve studije ukazuju na anomaliju u magnetizacionim merenjima na oko 330 K, povezanu sa anizotropnim magnetizmom za koju je odgovorna mala feromagnetna komponenta [162, 167], razlika između ove temperature i  $T_3$  je dovoljno velika da bi promene u ramanskim spektrima bile povezane sa njom.



Slika 7.5: Temperaturna zavisnost realnog dela  $ac$  susceptibilnosti  $m'(T)$  i njen temperaturnih izvod u funkciji temperature za  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{ab}$ .

Iako prethodno prijavljeni eksperimentalni rezultati ne ukazuju na fazni prelaz prvog reda u rasponu temperatura u kojima je primećeno anomalno ponašanje  $A_{1g}^5$  moda [160, 162, 163], nakon dodatnih inspekcija primećen je diskontinuitet prvog izvoda  $ac$  susceptibilnosti u  $\mathbf{ab}$  ravni [slika 7.5(a)] [197]. S obzirom na to da se magnetni momenti uređuju baš u toj ravni [163], kao i da prvi izvodi otpornosti i termalne provodnosti ne trpe diskontinuitete, primećeni diskontinuitet dodatno ukazuje na scenario u kom dolazi do takmičenja u magnetnim fluktuacijama.

## 8 Zaključak

U sklopu ove doktorske disertacije izloženi su rezultati ispitivanja vibracionih osobina slojevitih kristala kvazi-dvodimenzionalnih materijala. S obzirom na to da je fizika kvazi-dvodimenzionalnih materijala relativno sveža oblast eksperimentalne fizike čvrstog stanja, svako novo saznanje može biti od izuzetnog značaja za dalji tok njenog razvoja. Shodno tome, ne čudi da je otkriće fizičkih fenomena, eksperimentalno nedostupnih kod njihovih trodimenzionalnih analogona, iznedrilo veliki broj istraživanja usmerenih ka dubljoj spoznaji transportnih, magnetnih i hemijskih karakteristika ovih sistema. U cilju davanja značajnog doprinosa trenutnim saznanjima o niskodimenzionom magnetizmu, kao i u razrešavanju misterije iza mehanizma formiranja kolektivnog elektronskog fenomenena talasa gustine naelektrisanja, u okviru ove disertacije ispitavani su trenutno najznačajniji predstavnici kvazi-dvodimenzionalnih materijala za ova dva fenomena.

Kvazi-dvodimenzionalni materijali u kojima je niskodimenzioni magnetizam dobio eksperimentalnu potvrdu, a koji su zbog svojih jedinstvenih svojstava izabrani da budu deo predstavljenog istraživanja, su  $\text{CrI}_3$ ,  $\text{VI}_3$  i  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ . Polarizovani ramanski spektri na  $\text{CrI}_3$  mereni na 100 K i na 300 K pokazali su da niskotemperaturska i visokotemperaturska faza mogu da se opišu u saglasnosti sa  $R\bar{3}$  i  $C2/m$  prostornom grupom simetrije, redom. Od očekivanih osam, odnosno dvanaest, Raman aktivnih modova u niskotemperaturskom, odnosno visokotemperaturskom, spektru, samo jedan mod nije prisutan. Odsustvo ovog moda u spektrima najverovatnije je posledica njegovog slabog intenziteta. Eksperimentalne energije konzistentne su sa DFT proračunima, za obe faze. Nakon potvrde simetrija kristalnih struktura obe faze utvrđeno je da je simetrija pojedinačnog sloja  $\text{CrI}_3$   $p\bar{3}1/m$ , a ne prethodno prijavljena  $R\bar{3}2/m$ . Kako bi se odredila tačna temperatura na kojoj dolazi do faznog prelaza, kao i kakav je tačno njegov uticaj na vibracione osobine slojevitih kristala  $\text{CrI}_3$ , odrađena su temperaturski zavisna merenja. Posmatrajući temperatursku zavisnost romboedarskih modova utvrđeno je da na temperaturi od  $T_S = 180$  K dolazi do cepanja  $E_g$  modova na monoklinične  $A_g$  i  $B_g$  modove, dok se romboedarski  $A_g^2$  i  $A_g^4$  modovi transformišu u monoklinične  $B_g$  modove. S obzirom na to da iznad ove temperature u spektrima ne postoji ništa što može da se poveže sa doprinosima romboedarske faze, zaključeno je da ne postoji koegzistencija faza na dužoj temperaturskoj skali. Korak merenja je iznosio 5 K, tako da ne može da se tvrdi da unutar tih 5 K od temperature faznog prelaza ne postoje neki mali doprinosi romboedarske faze.

U slučaju feromagnetnog  $\text{VI}_3$  glavno pitanje na koje je trebalo odgovoriti jeste pitanje kristalne strukture. Naime, tri različite XRD studije ponudile su tri različite mogućnosti. Kako je poznavanje simetrije kristalne strukture krucijalno za tačnu analizu skoro svih eksperimentalnih i teorijskih istraživanja, glavni fokus bio je otkriti razlog neslaganja rezultata i ponuditi rešenje. U tom cilju, modovi primećeni u polarizovanim ramanskim spektrima upoređeni su sa predviđenim modovima za svaku od ponuđenih simetrija jedinične ćelije. Kako je ovaj postupak eliminisao samo jednu od tri mogućnosti, eksperimentalne vrednosti fononskih energija upoređene su sa DFT proračunima. Utvrđeno je da ramanski spektri potiču od  $P\bar{3}1c$  simetrije kristalne strukture. Međutim, rezultati sinhrotronskog XRD eksperimenta na istim uzorcima pokazali su da kristalna struktura ipak pripada  $R\bar{3}$  prostornoj grupi simetrije. Znajući da XRD eksperiment daje usrednjenu kristalnu strukturu, s obzirom na to da se većinadoprinosna kratkodometnog uređenja otklanja sa pozadinskim signalom, a da signal u ramanskim spektrima najčešće potiče od lokalne ideje, javila se ideja da se uradi PDF analiza koja bi koristila model sačinjen od doprinosa dugodometne  $R\bar{3}$  i kratkodometne  $P\bar{3}1c$  faze. Najbolji rezultat dobijen je korišćenjem 75% dugodometnih i 25% kratkodometnih doprinosa. Time je rešeno pitanje kristalne strukture  $\text{VI}_3$  i pruženo je objašnjenje odakle potiče neslaganje tri XRD eksperimenta.

Ramanski spektri ferimagnetnog  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  analizirani su u skladu sa kristalnom strukturom prostorne grupe simetrije  $P\bar{3}1c$ . Od simetrijom predviđenih šesnaest modova ( $5A_{1g} + 11E_g$ ) identifikovano je trinaest ( $5A_{1g} + 8E_g$ ). Pored ovih modova, u spektrima je primećeno još tri moda, koja se ponašaju u skladu sa  $A_{1g}$  selekcionim pravilima. S obzirom na to da se ovi modovi pojavljuju samo u spektrima u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji, oni su najverovatnije *overtone* stanja uočljiva usled jake spin-fonon interakcije u materijalu. Na pojačano spin-fonon sparivanje ukazuje i asimetričnost fononskih linija u spektrima. Temperaturska zavisnost energije fonona, širine i Fano parametra  $A_{1g}^5$  moda posebno je zanimljiva. Naime, u temperaturskoj zavisnosti sva tri parametra jasno se manifestuju tri diskontinuiteta. Do njih dolazi na temperaturama  $T_1 = 142,5$  K,  $T_2 = 190$  K i  $T_3 = 280$  K. Svaki je praćen je naglim promenama Fano parametra te se da zaključiti da imaju izuzetno jak uticaj na spin-fonon sparivanje u  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ . Ovi diskontinuiteti najverovatnije su posledica kompeticija različitih magnetnih faza i povezanih magnetnih fluktuacija. Na ovaj scenario ukazuju i diskontinuiteti primećeni u temperaturskoj zavisnosti prvog izvoda magnetne *ac* susceptibilnosti u **ab** ravni.

Formiranje talasa gustine naelektrisanja ispitivano je na kristalima  $1T$ - $\text{TaS}_2$ . Prelazi između tri CDW faze u ovom materijalu javljaju na temperaturama koje su dostupne u eksperimentu Ramanovog rasejanja, te  $1T$ - $\text{TaS}_2$  predstavlja idealan sistem za ramansku analizu talasa gustine naelektrisanja. Polarizovani ramanski spektri sve tri faze analizirani su u skladu sa postojećim saznanjima. U ramanskim spektrima samerljive faze, snimljenim u oba kanala rasejanja, identifikovano je  $19A_g$  i  $19E_g$  simetrijskih modova, ukazujući na heksagonalan/trigonalan način pakovanja „Davidovih zvezda” u samerljivu superstrukturu. Ovaj rezultat u suprotnosti je sa prethodno prijavljenim trikliničnim

načinom pakovanja. Posmatrajući spektre nesamerljive faze, i poredeći ih sa *ab initio* proračunima za normalnu metalnu fazu, utvrđeno je da se isti mogu objasniti u skladu sa fononskom gustinom stanja, pre nego na osnovu izračunatih fononskih disperzija. Do projekcije fononske gustine stanja u ramanskim spektrima nesamerljive faze najverovatnije dolazi usled narušenja translacione invarijantnosti prilikom formiranja talasa gustine naelektrisanja, kao i usled nezanemarljivog elektron-fonon sparivanja. U ramanskim spektrima merenim u opsegu temperatura za koje je  $1T$ -TaS<sub>2</sub> u tzv. približno samerljivoj fazi, primećeni su doprinosi samerljive i nesamerljive faze. Ovakav rezultat potvrđuje pretpostavku da je približno samerljiva faza koegzistencija samerljive i nesamerljive faze. S obzirom na to da je  $1T$ -TaS<sub>2</sub> u normalnoj fazi metaličan, a u samerljivoj fazi izolator, i imajući uvidu da se u literaturi  $1T$ -TaS<sub>2</sub> pominje kao Motov sistem, javila se ideja o ispitivanju elektronske strukture  $1T$ -TaS<sub>2</sub>. Rezultati eksperimenta elektronskog Ramanovog rasejanja pokazali su da se, pored CDW procepa karakterističnog za sve materijale u kojima dolazi do formiranja talasa gustine naelektrisanja, u samerljivoj fazi na temperaturi oko  $T = 100$  K otvara i Motov procep. Ovaj procep posledica je metal-izolator prelaza i njegova procenjena veličina  $\Omega_{procep} \approx 170 - 190$  meV u saglasnosti je sa rezultatima ARPES studija. Ovim nije samo pokazano da je eksperiment elektronskog Ramanovog rasejanja tehnika koja može precizno da odredi veličine procepa u Motovim sistemima, već i da može da se koristi za ispitivanje impulsne zavisnosti i energetske skale promena elektronske strukture izazvane niskotemperaturnim kvantnim fenomenima.

# Literatura

- [1] R. Peierls. Quelques propriétés typiques des corps solides. *Annales de l'institut Henri Poincaré*, 5(3):177–222, 1935. [1](#)
- [2] L. D. Landau. Zur Theorie der phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11(545):26–35, 1937. [1](#)
- [3] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Chapter I–The Fundamental Principles of Statistical Physics. *Course of Theoretical Physics*, pages 1–33, 1980. [1](#)
- [4] N. D. Mermin. Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, 176(1):250, 1968. [1](#)
- [5] J. A. Venables and G. D. T. Spiller. Nucleation and growth of thin films. *Surface Mobilities on Solid Materials*, pages 341–404, 1983. [1](#)
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004. [1](#), [28](#)
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065):197–200, Nov 2005. [1](#), [30](#)
- [8] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82:3045–3067, Nov 2010. [1](#), [30](#)
- [9] C. L. Kane and E. J. Mele. Quantum Spin Hall Effect in Graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 95:226801, Nov 2005. [1](#), [30](#)
- [10] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang. Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells. *Science*, 318(5851):766–770, 2007. [1](#), [30](#)
- [11] N. R. Glavin, R. Rao, V. Varshney, E. Bianco, A. Apte, A. Roy, E. Ringe, and P. M. Ajayan. Emerging Applications of Elemental 2D Materials. *Advanced Materials*, 32(7):1904302, 2020. [1](#), [28](#), [29](#), [30](#)



- [12] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science*, 323(5914):610–613, 2009. [1](#), [29](#)
- [13] A. J. M. Giesbers, K. Uhlířová, M. Konečný, E. C. Peters, M. Burghard, J. Aarts, and C. F. J. Flipse. Interface-Induced Room-Temperature Ferromagnetism in Hydrogenated Epitaxial Graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 111:166101, Oct 2013. [1](#), [29](#)
- [14] H. Gonzalez-Herrero, J. M. Gomez-Rodriguez, P. Mallet, M. Moaied, J. J. Palacios, C. Salgado, M. M. Ugeda, J.-Y. Veuillen, F. Yndurain, and I. Brihuega. Atomic-scale control of graphene magnetism by using hydrogen atoms. *Science*, 352(6284):437–441, Apr 2016. [1](#), [29](#)
- [15] N. D. Mermin and H. Wagner. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Phys. Rev. Lett.*, 17:1133–1136, Nov 1966. [1](#), [31](#), [32](#)
- [16] C. Gong, L. Li, Z. Li, H. Ji, A. Stern, Y. Xia, T. Cao, W. Bao, C. Wang, Y. Wang, and et al. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals. *Nature*, 546(7657):265–269, Apr 2017. [1](#), [29](#), [30](#)
- [17] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, and et al. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. *Nature*, 546(7657):270–273, Jun 2017. [1](#), [29](#), [30](#), [32](#), [34](#)
- [18] J. Liu, Q. Sun, Y. Kawazoe, and P. Jena. Exfoliating biocompatible ferromagnetic Cr-trihalide monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:8777–8784, 2016. [2](#), [32](#)
- [19] W.-B. Zhang, Q. Qu, P. Zhu, and C.-H. Lam. Robust intrinsic ferromagnetism and half semiconductivity in stable two-dimensional single-layer chromium trihalides. *J. Mater. Chem. C*, 3:12457–12468, 2015. [2](#), [32](#)
- [20] X.-L. Sheng and B. K. Nikolić. Monolayer of the 5d transition metal trichloride OsCl<sub>3</sub>: A playground for two-dimensional magnetism, room-temperature quantum anomalous Hall effect, and topological phase transitions. *Phys. Rev. B*, 95:201402, May 2017. [2](#), [32](#)
- [21] Y. Zhou, H.-F. Lu, X. Zu, and F. Gao. Evidencing the existence of exciting half-metallicity in two-dimensional TiCl<sub>3</sub> and VCl<sub>3</sub> sheets. *Scientific reports*, 6:19407, 01 2016. [2](#), [32](#)
- [22] J. He, X. Li, P. Lyu, and P. Nachtigall. Near-room-temperature Chern insulator and Dirac spin-gapless semiconductor: nickel chloride monolayer. *Nanoscale*, 9:2246–2252, 2017. [2](#), [32](#)

- [23] S. Sarikurt, Y. Kadioglu, F. Ersan, E. Vatansever, O. Üzengi Aktürk, Y. Yüksel, Ü. Akıncı, and E. Aktürk. Electronic and magnetic properties of monolayer  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>: a first-principles and Monte Carlo study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20:997–1004, 2018. [2](#), [32](#)
- [24] Qilong Sun and Nicholas Kioussis. Prediction of manganese trihalides as two-dimensional Dirac half-metals. *Phys. Rev. B*, 97:094408, Mar 2018. [2](#), [32](#)
- [25] Herbert Fröhlich. On the theory of superconductivity: the one-dimensional case. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 223(1154):296–305, 1954. [2](#)
- [26] R. E. Peierls. *Quantum theory of solids*. Oxford University Press, 1955. [2](#)
- [27] P. W. Anderson, P. A. Lee, and M. Saitoh. Remarks on giant conductivity in TTF-TCNQ. *Solid State Communications*, 13(5):595–598, 1973. [2](#)
- [28] Albertini, O. R. *First-principles Study of Charge Density Waves and Electron-phonon Coupling in Transition Metal Dichalcogenides, and Magnetism of Surface Adatoms*. PhD thesis, Georgetown University, January 2017. [2](#)
- [29] H.F. Hess, R.B. Robinson, and J.V. Waszczak. STM spectroscopy of vortex cores and the flux lattice. *Physica B: Condensed Matter*, 169(1):422–431, 1991. [2](#), [40](#)
- [30] M. Bayle, N. Reckinger, A. Felten, P. Landois, O. Lancry, B. Dutertre, J. Colomer, A. Zahab, L. Henrard, J. Sauvajol, and M. Paillet. Determining the number of layers in few-layer graphene by combining Raman spectroscopy and optical contrast. *Journal of Raman Spectroscopy*, 49(1):36–45, 2018. [3](#), [5](#)
- [31] G. Plechinger, S. Heydrich, J. Eroms, D. Weiss, C. Schüller, and T. Korn. Raman spectroscopy of the interlayer shear mode in few-layer MoS<sub>2</sub> flakes. *Applied Physics Letters*, 101(10):101906, 2012. [3](#), [5](#)
- [32] D. Machon, C. Bousige, R. Silva Alencar, A. Cefas Torres Dias, F. Balima, J. Nicolle, G. Pinheiro, A. Souza Filho, and A. San-Miguel. Raman scattering studies of graphene under high pressure. *Journal of Raman Spectroscopy*, 49, 11 2017. [3](#), [5](#)
- [33] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5):51–87, 2009. [3](#), [5](#)
- [34] A. C. Ferrari and D. M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4):235–246, Apr 2013. [3](#), [5](#)
- [35] X. Li, W. Han, J. Wu, X. Qiao, J. Zhang, and P. Tan. Layer-Number Dependent Optical Properties of 2D Materials and Their Application for Thickness Determination. *Advanced Functional Materials*, 27(19):1604468, 2017. [3](#), [5](#)

- [36] T. P. Devereaux and R. Hackl. Inelastic light scattering from correlated electrons. *Rev. Mod. Phys.*, 79:175–233, Jan 2007. [3](#), [5](#)
- [37] N. Lazarević and R. Hackl. Fluctuations and pairing in Fe-based superconductors: light scattering experiments. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(41):413001, jul 2020. [3](#), [5](#)
- [38] M. Huang, H. Yan, T. F. Heinz, and J. Hone. Probing Strain-Induced Electronic Structure Change in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, 10(10):4074–4079, 2010. [3](#), [5](#)
- [39] C. V. Raman. The Molecular Scattering of Light in Liquids and Solids. *Nature*, 108:402–403, 1921. [5](#)
- [40] C. V. Raman and G. T. Walker. On the molecular scattering of light in water and the colour of the sea. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 101(708):64–80, 1922. [5](#)
- [41] C. V. Raman and K. S. Krishnan. The optical analogue of the Compton effect. *Nature*, 121(3053):711–711, 1928. [5](#)
- [42] C. V. Raman and K. S. Krishnan. The negative absorption of radiation. *Nature*, 122(3062):12–13, 1928. [5](#)
- [43] A. Smekal. Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften*, 11(43):873–875, Oct 1923. [5](#)
- [44] C. V. Raman and K. S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048):501, 1928. [6](#)
- [45] American Chemical Society International Historic Chemical Landmarks. The Raman Effect. <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/ramaneffect.html>. Accessed: 2021-10-04. [6](#)
- [46] G. Landsberg and L. Mandelstam. A novel effect of light scattering in crystals. *Naturwissenschaften*, 16(5):5, 1928. [6](#)
- [47] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown. Chapter 1 - Basic Theory. In J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, editors, *Introductory Raman Spectroscopy (Second Edition)*, pages 1–94. Academic Press, San Diego, second edition edition, 2003. [6](#), [7](#), [8](#), [23](#)
- [48] D. A. Long. Handbook of Raman spectroscopy. From the research laboratory to the process line. Edited by I. R. Lewis, H. G. M. Edwards and M. Dekker, New York and Basel, 2001. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(1):91–91, 2004. [6](#)

- [49] Y. Ozaki. Medical Application of Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews*, 24(3-4):259–312, 1988. [6](#)
- [50] A. Germond, V. Kumar, T. Ichimura, J. Moreau, C. Furusawa, H. Fujita, and T. M. Watanabe. Raman spectroscopy as a tool for ecology and evolution. *Journal of The Royal Society Interface*, 14(131):20170174, 2017. [6](#)
- [51] D. Bersani and J. M. Madariaga. Applications of Raman spectroscopy in art and archaeology. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(11):1523–1528, 2012. [6](#)
- [52] L. A. Nafie. Recent advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy. Part VII. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(12):1629–1648, 2013. [6](#)
- [53] Z. D. Dohčević-Mitrović, M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, and Z. V. Popović. *Optička svojstva nanomaterijala*. Institut za fiziku i Akademska misao, Beograd, str. 254, ISBN: 978-86-7466-414-8, 2011. [7](#), [9](#), [11](#), [13](#), [14](#)
- [54] H. Kuzmany. *Solid-State Spectroscopy, An Introduction*. Springer, 2009. [7](#), [9](#), [15](#), [16](#), [17](#)
- [55] P. Brüesch. Phonons: Theory and experiments II. *Springer Series in Solid State Sciences*, 65:172, 1986. [9](#), [10](#), [11](#), [12](#)
- [56] M. Cardona. Light Scattering in Solids II, edited by M. Cardona and G. Guntherodt. *Topic in Applied Physics*, 50:117, 1982. [9](#)
- [57] Z. V. Popovic. Raman Scattering by Defects and Impurities. *Science of sintering*, 28:35–42, 1996. [9](#)
- [58] P. Y. Yu and M. Cardona. Fundamentals of semiconductors. Physics and materials properties. 4. ed., Jul 2010. [12](#), [13](#)
- [59] A. Cros Stötter. *Effecto Raman resonante con campos magnéticos intensos en heteroestructuras semiconductoras*. PhD thesis, Universidad de Valencia, Valencia, Spain, 1994. [12](#), [13](#)
- [60] A. Debernardi, F. Geuser, J. Kulda, M. Cardona, and E. Haller. Anharmonic Self-Energy of Phonons: Ab Initio Calculations and Neutron Spin Echo Measurements. 01 2003. [14](#), [15](#)
- [61] J. Menéndez and M. Cardona. Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and  $\alpha - \text{Sn}$ : Anharmonic effects. *Phys. Rev. B*, 29:2051–2059, Feb 1984. [14](#)
- [62] H.-M. Eiter, P. Jaschke, R. Hackl, A. Bauer, M. Gangl, and C. Pfleiderer. Raman study of the temperature and magnetic-field dependence of the electronic and lattice properties of MnSi. *Physical Review B*, 90(2), Jul 2014. [14](#), [15](#)

- [63] E. Haro, M. Balkanski, R. F. Wallis, and K. H. Wanser. Theory of the anharmonic damping and shift of the Raman mode in silicon. *Phys. Rev. B*, 34:5358–5367, Oct 1986. [14](#)
- [64] M. Opačić, N. Lazarević, M. M. Radonjić, M. Šćepanović, H. Ryu, A. Wang, D. Tanasković, C. Petrovic, and Z. V. Popović. Raman spectroscopy of  $K_xCo_{2-y}Se_2$  single crystals near the ferromagnet–paramagnet transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(48):485401, oct 2016. [14](#)
- [65] F. Vallée. Time-resolved investigation of coherent LO-phonon relaxation in III-V semiconductors. *Phys. Rev. B*, 49:2460–2468, Jan 1994. [14](#)
- [66] W. J. Borer, S. S. Mitra, and K. V. Namjoshi. Line shape and temperature dependence of the first order Raman spectrum of diamond. *Solid State Communications*, 9(16):1377–1381, 1971. [15](#)
- [67] P. G. Klemens. Anharmonic Decay of Optical Phonons. *Phys. Rev.*, 148:845–848, Aug 1966. [15](#)
- [68] A. Milosavljević. *Elektron-fonon i spin-fonon interakcija u superprovodnicima na bazi gvožđa i kvazi-2D materijalima izučavana metodom Ramanove spektroskopije*. PhD thesis, Univerzitet u Beogradu-Fizički fakultet, 2021. [17](#), [27](#)
- [69] N. Lazarević, M. Radonjić, M. Šćepanović, Hechang Lei, D. Tanasković, C. Petrovic, and Z. V. Popović. Lattice dynamics of  $KNi_2Se_2$ . *Physical Review B*, 87(14), Apr 2013. [17](#), [67](#)
- [70] U. Fano. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Phys. Rev.*, 124:1866–1878, Dec 1961. [17](#)
- [71] M. Cardona. *Light Scattering in Solids I: Introductory Concepts*, volume 8. Springer Science & Business Media, 2006. [18](#), [20](#), [21](#)
- [72] F. Kretzschmar. *Nematic Fluctuations, Fermiology and the Pairing Potential in Iron-Based superconductors*. PhD thesis, Technische Universität München, Fakultät für Physik, München, Germany, July 2015. [18](#), [19](#), [21](#), [26](#)
- [73] D. Pines and P. Nozières. *The Theory of Quantum Liquids*. 1966. [18](#)
- [74] T. P. Devereaux and R. Hackl. Inelastic light scattering from correlated electrons. *Reviews of modern physics*, 79(1):175, 2007. [18](#), [19](#)
- [75] <https://www.princetoninstruments.com/wp-content/uploads/2020/04/TriVista-System-Manual-Issue-1B-4411-0113.pdf>. [24](#), [25](#)
- [76] I. Langmuir. *The collected works of Irving Langmuir*, volume 12. Pergamon Press, 1962. [28](#)

- [77] R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, and F. Zamora. 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3:20–30, 2011. [28](#)
- [78] F. Matusalema, M. Marques, L. Teles, and F. Bechstedt. Stability and electronic structure of two-dimensional allotropes of group-IV materials. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 92, 07 2015. [29](#)
- [79] Y. Huang, S. N. Shirodkar, and B. I. Yakobson. Two-Dimensional Boron Polymorphs for Visible Range Plasmonics: A First-Principles Exploration. *Journal of the American Chemical Society*, 139(47):17181–17185, 2017. [29](#)
- [80] Z. Zhu, X. Cai, S. Yi, J. Chen, Y. Dai, C. Niu, Z. Guo, M. Xie, F. Liu, J.-H. Cho, Y. Jia, and Z. Zhang. Multivalency-Driven Formation of Te-Based Monolayer Materials: A Combined First-Principles and Experimental study. *Phys. Rev. Lett.*, 119:106101, Sep 2017. [29](#)
- [81] F. Reis, G. Li, L. Dudy, M. Bauernfeind, S. Glass, W. Hanke, R. Thomale, J. Schäfer, and R. Claessen. Bismuthene on a SiC substrate: A candidate for a high-temperature quantum spin Hall material. *Science*, 357(6348):287–290, 2017. [29](#)
- [82] J. Yuhara, B. He, N. Matsunami, M. Nakatake, and G. Le Lay. Graphene’s Latest Cousin: Plumbene Epitaxial Growth on a “Nano WaterCube”. *Advanced Materials*, 31(27):1901017, 2019. [29](#)
- [83] E. Aktürk, O. Üzengi Aktürk, and S. Ciraci. Single and bilayer bismuthene: Stability at high temperature and mechanical and electronic properties. *Phys. Rev. B*, 94:014115, Jul 2016. [29](#)
- [84] Y. Xu, B. Yan, H.-J. Zhang, J. Wang, G. Xu, P. Tang, W. Duan, and S.-C. Zhang. Large-Gap Quantum Spin Hall Insulators in Tin Films. *Phys. Rev. Lett.*, 111:136804, Sep 2013. [29](#)
- [85] Z. Zhu, Y. Cheng, and U. Schwingenschlögl. Topological Phase Transition in Layered GaS and GaSe. *Phys. Rev. Lett.*, 108:266805, Jun 2012. [29](#)
- [86] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, L. Yu, and B. Huang. Tunable electronic and dielectric behavior of GaS and GaSe monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:7098–7105, 2013. [29](#)
- [87] A. J. Mannix, X. F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, M. J. Yacaman, A. Ponce, A. R. Oganov, M. C. Hersam, and N. P. Guisinger. Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. *Science*, 350(6267):1513–1516, December 2015. [29](#)

- [88] Q. Zhong, L. Kong, J. Gou, W. Li, S. Sheng, S. Yang, P. Cheng, H. Li, K. Wu, and L. Chen. Synthesis of borophene nanoribbons on Ag(110) surface. *Phys. Rev. Materials*, 1:021001, Jul 2017. [29](#)
- [89] Y. Li, M. Gong, and H. Zeng. Atomically thin  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>: an emergent two-dimensional room temperature ferroelectric semiconductor. *Journal of Semiconductors*, 40(6):061002, jun 2019. [29](#)
- [90] A. F. Kusmartseva, B. Sipos, H. Berger, L. Forró, and E. Tutiš. Pressure Induced Superconductivity in Pristine 1T--TiSe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 103:236401, Nov 2009. [29](#)
- [91] E. Wisotzki, Andreas Klein, and W. Jaegermann. Quasi van der Waals epitaxy of ZnSe on the layered chalcogenides InSe and GaSe. *Thin Solid Films*, 380:263–265, 12 2000. [30](#)
- [92] E. S. Kim, J. Y. Hwang, K. H. Lee, Hiromichi O., Y. H. Lee, and S. W. Kim. Graphene Substrate for van der Waals Epitaxy of Layer-Structured Bismuth Antimony Telluride Thermoelectric Film. *Advanced Materials*, 29(8), February 2017. [30](#)
- [93] K.S. Thygesen. Calculating excitons, plasmons, and quasiparticles in 2D materials and van der Waals heterostructures: Topical Review. *2D materials*, 4(2), 2017. [30](#)
- [94] K. Mak and J. Shan. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nature Photonics*, 10:216–226, 03 2016. [30](#)
- [95] S. Koch, M. Kira, G. Khitrova, and H Gibbs. Semiconductor excitons in new light. *Nature materials*, 5:523–31, 08 2006. [30](#)
- [96] R. Raveendran-Nair, M. Sepioni, I-L. Tsai, O. Lehtinen, J. Keinonen, A. Krasheninikov, T. Thomson, A. Geim, and I. Grigorieva. Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects. *Nature Physics*, 8, 11 2011. [30](#)
- [97] M. S. Dresselhaus. *Intercalation in layered materials*, volume 148. Springer, 2013. [30](#)
- [98] Q. H. Wang, K. Kalantar-zadeh, A. Kis, J. Coleman, and M. Strano. Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7:699–712, 11 2012. [30](#)
- [99] M. A. McGuire. Crystal and Magnetic Structures in Layered, Transition Metal Dihalides and Trihalides. *Crystals*, 7(5), 2017. [31](#)
- [100] S. Tomar, B. Ghosh, S. Mardanya, P. Rastogi, Y. Chauhan, A. Agarwal, and S. Bhowmick. Intrinsic magnetism in monolayer transition metal trihalides: A

- comparative study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 489:165384, 05 2019. [31](#), [32](#)
- [101] Lars Onsager. Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition. *Phys. Rev.*, 65:117–149, Feb 1944. [32](#)
- [102] N. Samarth. Condensed-matter physics: Magnetism in flatland. *Nature*, 546:216–218, 2017. [32](#)
- [103] M. A. McGuire, H. Dixit, V. R. Cooper, and B. C. Sales. Coupling of Crystal Structure and Magnetism in the Layered, Ferromagnetic Insulator CrI<sub>3</sub>. *Chemistry of Materials*, 27(2):612–620, 2015. [32](#), [33](#), [49](#)
- [104] J. F. Dillon and C. E. Olson. Magnetization, Resonance, and Optical Properties of the Ferromagnet CrI<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, 36(3):1259–1260, 1965. [32](#)
- [105] H. H. Kim, B. Yang, T. Patel, F. Sfigakis, C. Li, S. Tian, H. Lei, and A. W. Tsen. One Million Percent Tunnel Magnetoresistance in a Magnetic van der Waals Heterostructure. *Nano Letters*, 18(8):4885–4890, Jul 2018. [32](#)
- [106] Z. Wang, I. Gutiérrez-Lezama, N. Ubrig, M. Kroner, M. Gibertini, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Imamoğlu, E. Giannini, and A. F Morpurgo. Very large tunneling magnetoresistance in layered magnetic semiconductor CrI<sub>3</sub>. *Nature communications*, 9(1):1–8, 2018. [32](#)
- [107] L. Thiel, Z. Wang, M. A. Tschudin, D. Rohner, I. Gutiérrez-Lezama, N. Ubrig, M. Gibertini, E. Giannini, A. F. Morpurgo, and P. Maletinsky. Probing magnetism in 2D materials at the nanoscale with single-spin microscopy. *Science*, 364(6444):973–976, Apr 2019. [32](#)
- [108] L. L. Handy and N. W. Gregory. Structural Properties of Chromium(III) Iodide and Some Chromium(III) Mixed Halides. *Journal of the American Chemical Society*, 74(4):891–893, 1952. [32](#)
- [109] Y. Liu and C. Petrovic. Three-dimensional magnetic critical behavior in CrI<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 97:014420, Jan 2018. [32](#), [34](#), [47](#), [48](#), [49](#), [60](#)
- [110] N. Sivadas, S. Okamoto, X. Xu, C. J. Fennie, and D. Xiao. Stacking-Dependent Magnetism in Bilayer CrI<sub>3</sub>. *Nano Letters*, 18(12):7658–7664, Nov 2018. [34](#)
- [111] V. Kumar Gudelli and G.-Y. Guo. Magnetism and magneto-optical effects in bulk and few-layer CrI<sub>3</sub>: a theoretical GGA +U study. *New Journal of Physics*, 21(5):053012, May 2019. [34](#)
- [112] J L Lado and J Fernández-Rossier. On the origin of magnetic anisotropy in two dimensional CrI<sub>3</sub>. *2D Materials*, 4(3):035002, Jun 2017. [34](#)



- [113] H. Wang, F. Fan, S. Zhu, and H. Wu. Doping enhanced ferromagnetism and induced half-metallicity in CrI<sub>3</sub> monolayer. *EPL (Europhysics Letters)*, 114(4):47001, may 2016. [34](#)
- [114] L. Chen, J.-H. Chung, T. Chen, C. Duan, A. Schneidewind, I. Radelytskyi, D. J. Voneshen, R. A. Ewings, M. B. Stone, A. I. Kolesnikov, B. Winn, S. Chi, R. A. Mole, D. H. Yu, B. Gao, and P. Dai. Magnetic anisotropy in ferromagnetic CrI<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 101:134418, Apr 2020. [34](#)
- [115] D. Juza, Dieter D. Giegling, and H. Schäfer. Über die Vanadinjodide VJ<sub>2</sub> und VJ<sub>3</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366:121 – 129, 11 1969. [35](#)
- [116] K. O. Berry, R. R. Smardzewski, and R. E. McCarley. Vaporization reactions of vanadium iodides and evidence for gaseous vanadium(IV) iodide. *Inorganic Chemistry*, 8(9):1994–1997, 1969. [35](#)
- [117] W. Klemm and E. Krose. Die Kristallstrukturen von ScCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub> und VCl<sub>3</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 253(3-4):218–225, 1947. [35](#)
- [118] S. Son, M. J. Coak, N. Lee, J. Kim, T. Y. Kim, H. Hamidov, and et. al. Bulk properties of the van der Waals hard ferromagnet VI<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 99:041402, Jan 2019. [35](#), [36](#), [37](#), [38](#), [60](#), [62](#)
- [119] T. Kong, K. Stolze, E. I. Timmons, J. Tao, D. Ni, S. Guo, and et. al. VI<sub>3</sub> – a New Layered Ferromagnetic Semiconductor. *Adv. Mater.*, 31(17):1808074, 2019. [35](#), [37](#), [38](#), [60](#), [62](#)
- [120] P. Doležal, M. Kratochvílová, V. Holý, P. Čermak, V. Sechovský, M. Dušek, and et. al. Crystal structures and phase transitions of the van der Waals ferromagnet VI<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Materials*, 3:121401, Dec 2019. [35](#), [60](#)
- [121] S. Tian, J-F. Zhang, C. Li, T. Ying, S. Li, X. Zhang, and et. al. Ferromagnetic van der Waals Crystal VI<sub>3</sub>. *J. Am. Chem. Soc.*, 141(13):5326–5333, 2019. [35](#), [36](#), [38](#), [62](#)
- [122] Yun-Peng Wang and Meng-Qiu Long. Electronic and magnetic properties of van der Waals ferromagnetic semiconductor VI<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 101:024411, Jan 2020. [36](#), [37](#)
- [123] Yu Liu, Milinda Abeykoon, and C. Petrovic. Critical behavior and magnetocaloric effect in VI<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Research*, 2:013013, Jan 2020. [38](#), [59](#)
- [124] J. Valenta, M. Kratochvílová, M. Míšek, K. Carva, J. Kaštil, P. Doležal, P. Opletal, P. Čermák, P. Proschek, K. Uhlířová, J. Prchal, M. J. Coak, S. Son, J-G. Park, and V. Sechovský. Pressure-induced large increase of Curie temperature of the van der Waals ferromagnet VI<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 103:054424, Feb 2021. [38](#)

- [125] X. Yin, C. S. Tang, Y. Zheng, J. Gao, J. Wu, H. Zhang, M. Chhowalla, W. Chen, and A. T. S. Wee. Recent developments in 2D transition metal dichalcogenides: phase transition and applications of the (quasi-)metallic phases. *Chem. Soc. Rev.*, 50:10087–10115, 2021. [39](#)
- [126] Q. H. Wang, K. Kalantar-zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7 11:699–712, 2012. [39](#)
- [127] X. Xu, W. Yao, D. Xiao, and T. F. Heinz. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. *Nature Physics*, 10:343–350, 2014. [39](#)
- [128] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, and A. Ramasubramaniam. Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photonics*, 8(12):899–907, Nov 2014. [39](#)
- [129] Leonid Chernozatonskii and Anastasiya Artyukh. Quasi- two-dimensional transition metal dichalcogenides: structure, synthesis, properties and applications. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 188, 02 2017. [39](#)
- [130] W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, and J. D. Lee. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H- $MX_2$  semiconductors ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). *Phys. Rev. B*, 85:033305, Jan 2012. [40](#)
- [131] M. V. Bollinger, J. V. Lauritsen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, S. Helveg, and F. Besenbacher. One-Dimensional Metallic Edge States in  $\text{MoS}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 87:196803, Oct 2001. [40](#)
- [132] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically thin  $\text{mos}_2$ : A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105:136805, Sep 2010. [40](#)
- [133] W. Jin, P.-C. Yeh, N. Zaki, D. Zhang, J. T. Sadowski, A. Al-Mahboob, A. M. van der Zande, D. A. Chenet, J. I. Dadap, I. P. Herman, P. Sutter, J. Hone, and R. M. Osgood. Direct Measurement of the Thickness-Dependent Electronic Band Structure of  $\text{MoS}_2$  Using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 111:106801, Sep 2013. [40](#)
- [134] S. Tongay, H. Sahin, C. Ko, A. Luce, W. Fan, K. Liu, J. Zhou, Y.-S. Huang, C.-H. Ho, J. Yan, D. Ogletree, S. Aloni, J. Ji, S. Li, J. Li, F. Peeters, and J. Wu. Monolayer behaviour in bulk  $\text{ReS}_2$  due to electronic and vibrational decoupling. *Nature communications*, 5:3252, 02 2014. [40](#)
- [135] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science*, 353(6298):aac9439, 2016. [40](#)

- [136] J. A. Wilson and A. D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73):193–335, 1969. [40](#)
- [137] A. H. Castro Neto. Charge density wave, superconductivity, and anomalous metallic behavior in 2d transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, 86:4382–4385, May 2001. [40](#)
- [138] J.A. Wilson, F.J. Di Salvo, and S. Mahajan. Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides. *Advances in Physics*, 24(2):117–201, 1975. [40](#), [41](#)
- [139] W. Wen, C. Dang, and L. Xie. Photoinduced phase transitions in two-dimensional charge-density-wave  $1T - \text{TaS}_2$ . *Chinese Physics B*, 28(5):058504, may 2019. [40](#), [42](#)
- [140] F. Jellinek. The system tantalum-sulfur. *Journal of the Less Common Metals*, 4(1):9–15, 1962. [41](#)
- [141] L. V. Gasparov, K. G. Brown, A. C. Wint, D. B. Tanner, H. Berger, G. Margaritondo, R. Gaál, and L. Forró. Phonon anomaly at the charge ordering transition in  $1T - \text{TaS}_2$ . *Phys. Rev. B*, 66:094301, Sep 2002. [41](#), [71](#), [72](#), [74](#), [78](#), [83](#)
- [142] K. Rossnagel. On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides. 23(21):213001, may 2011. [41](#), [78](#)
- [143] G Gruner. Density waves in solids, Vol. 89. *Frontiers in Physics*, 1994. [41](#)
- [144] R. E. Peierls. *Quantum theory of solids*. Clarendon Press, 1996. [41](#)
- [145] X. Zhu, J. Guo, J. Zhang, and E. W. Plummer. Misconceptions associated with the origin of charge density waves. *Advances in Physics: X*, 2(3):622–640, 2017. [41](#)
- [146] F. Clerc, C. Battaglia, H. Cercellier, C. Monney, H. Berger, L. Despont, M. Garnier, and P. Aebi. Fermi surface of layered compounds and bulk charge density wave systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19:355002, 08 2007. [41](#), [42](#), [43](#)
- [147] T. Ritschel, H. Berger, and J. Geck. Stacking-driven gap formation in layered  $1T - \text{TaS}_2$ . *Phys. Rev. B*, 98:195134, Nov 2018. [41](#), [43](#)
- [148] S.-H. Lee, J. S. Goh, and D. Cho. Origin of the Insulating Phase and First-Order Metal-Insulator Transition in  $1T - \text{TaS}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 122:106404, Mar 2019. [41](#), [43](#)
- [149] O. R. Albertini, R. Zhao, R. L. McCann, S. Feng, M. Terrones, J. K. Freericks, J. A. Robinson, and A. Y. Liu. Zone-center phonons of bulk, few-layer, and monolayer

- 1T-TaS<sub>2</sub>: Detection of commensurate charge density wave phase through Raman scattering. *Phys. Rev. B*, 93:214109, Jun 2016. [41](#), [74](#)
- [150] A. Spijkerman, J. L. de Boer, A. Meetsma, G. A. Wiegers, and S. van Smaalen. X-ray crystal-structure refinement of the nearly commensurate phase of 1T – TaS<sub>2</sub> in (3 + 2)-dimensional superspace. *Phys. Rev. B*, 56:13757–13767, Dec 1997. [42](#), [76](#)
- [151] P. Darancet, A. J. Millis, and C. A. Marianetti. Three-dimensional metallic and two-dimensional insulating behavior in octahedral tantalum dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, 90:045134, Jul 2014. [43](#)
- [152] P. Fazekas and E. Tosatti. Electrical, structural and magnetic properties of pure and doped 1T – TaS<sub>2</sub>. *Philosophical Magazine B*, 39(3):229–244, 1979. [43](#)
- [153] P. Fazekas and E. Tosatti. Charge carrier localization in pure and doped 1T – TaS<sub>2</sub>. *Physica B+C*, 99(1):183–187, 1980. [43](#)
- [154] B. Dardel, M. Grioni, D. Malterre, P. Weibel, Y. Baer, and F. Lévy. Temperature-dependent pseudogap and electron localization in 1T-TaS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 45:1462–1465, Jan 1992. [43](#)
- [155] B. Dardel, M. Grioni, D. Malterre, P. Weibel, Y. Baer, and F. Lévy. Spectroscopic signatures of phase transitions in a charge-density-wave system: 1T-TaS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 46:7407–7412, Sep 1992. [43](#)
- [156] B. Sipos, A. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forró, and E. Tutis. From Mott state to superconductivity in 1T-TaS<sub>2</sub>. *Nature materials*, 7:960–5, 01 2009. [43](#), [78](#)
- [157] C. Sohrt, A. Stange, M. Bauer, and K. Rossnagel. How fast can a Peierls–Mott insulator be melted? *Faraday Discuss.*, 171, 08 2014. [43](#), [74](#), [78](#), [83](#)
- [158] H. Vincent, D. Leroux, and D. Bijaoui. Crystal structure of Mn<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 63(3):349–352, 1986. [44](#)
- [159] A. Milosavljević, A. Šolajić, J. Pešić, Y. Liu, C. Petrovic, N. Lazarević, and Z. V Popović. Evidence of spin-phonon coupling in CrSiTe<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 98:104306, 09 2018. [44](#), [67](#), [93](#)
- [160] Y. Liu and C. Petrovic. Critical behavior and magnetocaloric effect in Mn<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>. *Phys. Rev. B*, 98:064423, Aug 2018. [44](#), [45](#), [86](#), [93](#), [94](#)
- [161] R. Rimet, C. Schlenker, and H. Vincent. A new semiconducting ferrimagnet: A silicon manganese telluride. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 25(1):7–10, 1981. [44](#), [45](#)

- [162] L. M. Martinez, H. Iturriaga, R. Olmos, L. Shao, Y. Liu, T. T. Mai, C. Petrovic, W. Hight, R. Angela, and S. R. Singamaneni. Enhanced magnetization in proton irradiated  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  van der Waals crystals. *Applied Physics Letters*, 116(17):172404, 2020. [44](#), [45](#), [88](#), [89](#), [90](#), [93](#), [94](#)
- [163] A. F. May, Y. Liu, S. Calder, D. S. Parker, T. Pandey, E. Cakmak, H. Cao, J. Yan, and M. A. McGuire. Magnetic order and interactions in ferrimagnetic  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ . *Phys. Rev. B*, 95:174440, May 2017. [44](#), [45](#), [46](#), [94](#)
- [164] S. Jiang, L. Li, Z. Wang, K. F. Mak, and J. Shan. Controlling magnetism in 2D  $\text{CrI}_3$  by electrostatic doping. *Nat. Nanotechnol.*, 13(7):549–553, May 2018. [44](#)
- [165] N. Sethulakshmi, A. Mishra, P.M. Ajayan, Y. Kawazoe, A. K. Roy, A. K. Singh, and C. S. Tiwary. Magnetism in two-dimensional materials beyond graphene. *Materials Today*, 27:107–122, 2019. [44](#)
- [166] R. Olmos, J. A. Delgado, H. Iturriaga, L. M. Martinez, C. L. Saiz, L. Shao, Y. Liu, C. Petrovic, and S. R. Singamaneni. Critical phenomena of the layered ferrimagnet  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$  following proton irradiation. *Journal of Applied Physics*, 130(1):013902, 2021. [44](#)
- [167] Y. Ni, H. Zhao, Y. Zhang, B. Hu, I. Kimchi, and G. Cao. Colossal magnetoresistance via avoiding fully polarized magnetization in the ferrimagnetic insulator  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ . *Phys. Rev. B*, 103:L161105, Apr 2021. [45](#), [94](#)
- [168] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, and et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phy. Condens. Mat.*, 21(39):395502 (19pp), 2009. [48](#), [60](#)
- [169] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994. [48](#), [60](#)
- [170] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, Jan 1999. [48](#), [60](#)
- [171] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996. [48](#), [60](#)
- [172] S. Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.*, 27(15):1787–1799. [48](#), [60](#)
- [173] Wood E. A. The 80 Diperic Groups in Three Dimensions. *Bell Syst. Tech. J.*, 43(1):541–559. [56](#)
- [174] D. T. Larson and E. Kaxiras. Raman spectrum of  $\text{CrI}_3$ : An *ab initio* study. *Phys. Rev. B*, 98:085406, Aug 2018. [56](#)

- [175] M. Cococcioni and S. de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method. *Phys. Rev. B*, 71:035105, Jan 2005. [60](#)
- [176] M. Moskovits and D. Dilella. Surface-enhanced Raman spectroscopy of benzene and benzene-d6 adsorbed on silver. *J. Chem. Phys.*, 73:6068–6075, 12 1980. [66](#)
- [177] A. Dubroka, J. Humlíček, M. V. Abrashev, Z. V. Popović, F. Sapiña, and A. Cantarero. Raman and infrared studies of  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Cr, Co, Cu, Zn, Sc}$  or  $\text{Ga}$ ): Oxygen disorder and local vibrational modes. *Phys. Rev. B*, 73:224401, Jun 2006. [66](#)
- [178] A. Baum, A. Milosavljević, N. Lazarević, M. M. Radonjić, B. Nikolić, and et al. Phonon anomalies in FeS. *Phys. Rev. B*, 97:054306, Feb 2018. [66](#), [74](#)
- [179] X. Yang, P. Juhas, C. L. Farrow, and S. J. L. Billinge. xPDFsuite: an end-to-end software solution for high throughput pair distribution function transformation, visualization and analysis, 2014. [68](#)
- [180] C. L. Farrow, P. Juhas, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, Th. Proffen, and S. J. L. Billinge. PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(33):335219, jul 2007. [68](#)
- [181] T. Proffen, Katharine, L. Page, S. E. McLain, and et al. Atomic pair distribution function analysis of materials containing crystalline and amorphous phases. *Z. Kristallogr.*, 220:1002–1008, 2005. [68](#)
- [182] Y. Ma, Y. Hou, Cuimin Lu, L. Li, and C. Petrovic. Possible origin of nonlinear conductivity and large dielectric constant in the commensurate charge-density-wave phase of  $1\text{T} - \text{TaS}_2$ . *Phys. Rev. B*, 97:195117, May 2018. [70](#)
- [183] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, and et al. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Comput. Phys. Commun.*, 180(12):2582, 2009. [70](#)
- [184] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54:1703, 1996. [70](#)
- [185] M. Krack. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals. *Theor. Chem. Acc.*, 114:145, 2005. [70](#)
- [186] X. Gonze, D. C. Allan, and M. P. Teter. Dielectric tensor, effective charges, and phonons in  $\alpha$ -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3603, 1992. [71](#)

- [187] A. Zawadowski and M. Cardona. Theory of Raman scattering on normal metals with impurities. *Phys. Rev. B*, 42:10732, 1990. [73](#)
- [188] N. Lazarević and R. Hackl. Fluctuations and pairing in Fe-based superconductors: light scattering experiments. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(41):413001, jul 2020. [73](#)
- [189] Reuben Shuker and Robert W. Gammon. Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials. *Phys. Rev. Lett.*, 25:222–225, Jul 1970. [74](#)
- [190] S. Uchida and S. Sugai. Infrared and Raman studies on a commensurate CDW states in transition metal dichalcogenides. *Physica B+C*, 105B:393, April 1981. [74](#)
- [191] R. Brouwer and F. Jellinek. The low-temperature superstructures of 1T – TaSe<sub>2</sub> and 2H – TaSe<sub>2</sub>. *Physica B+C*, 99(1):51, 1980. [74](#)
- [192] J. R. Duffay and R. D. Kirby. Raman Scattering from 1T – TaS<sub>2</sub>. *Solid State Communications*, 20:617, july 1976. [74](#)
- [193] T. Hirata and F. S. Ohuchi. Temperature dependence of the Raman spectra of 1T – TaS<sub>2</sub>. *Solid State Communications*, 117:361, january 2001. [74](#)
- [194] R. He, J. Okamoto, Z. Ye, G. Ye, H. Anderson, X. Dai, X. Wu, J. Hu, Y. Liu, W. Lu, Y. Sun, A. N. Pasupathy, and A. W. Tsen. Distinct surface and bulk charge density waves in ultrathin 1T – TaS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 94:201108, Nov 2016. [76](#)
- [195] G. Grüner. The dynamics of charge-density waves. *Rev. Mod. Phys.*, 60:1129–1181, Oct 1988. [78](#)
- [196] Jan Skolimowski, Yaroslav Gerasimenko, and Rok Žitko. Mottness collapse without metallization in the domain wall of the triangular-lattice Mott insulator 1T – TaS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 122:036802, Jan 2019. [83](#)
- [197] Yu Liu, Zhixiang Hu, Milinda Abeykoon, Eli Stavitski, Klaus Attenkofer, Eric D. Bauer, and C. Petrovic. Polaronic transport and thermoelectricity in Mn<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> single crystals. *Phys. Rev. B*, 103:245122, Jun 2021. [94](#)

# Spisak naučnih radova kandidata korišćenih u disertaciji

- [1] S. Djurdjić Mijin, A. Šolajić, J. Pešić, M. Šćepanović, Y. Liu, A. Baum, C. Petrovic, N. Lazarević, and Z. V. Popović, "Lattice dynamics and phase transition in CrI<sub>3</sub> single crystals", *Phys. Rev. B* **98**, 104307, 2018.
- [2] S. Djurdjić Mijin, AM Milinda Abeykoon, A. Šolajić, A. Milosavljević, J. Pešić, Y. Liu, C. Petrovic, Z. V. Popović, and N. Lazarević, "Short-Range Order in VI<sub>3</sub>", *Inorg. Chem.* **59**, 16265, 2020.
- [3] S. Djurdjić Mijin, A. Baum, J. Bekaert, A. Šolajić, J. Pešić, Y. Liu, Ge He, M. V. Milošević, C. Petrovic, Z. V. Popović, R. Hackl, and N. Lazarević, "Probing charge density wave phases and the Mott transition in 1T-TaS<sub>2</sub> by inelastic light scattering", *Phys. Rev. B* **103**, 245133, 2021.
- [4] S. Djurdjić Mijin, A. Šolajić, J. Pešić, Y. Liu, C. Petrovic, Z. V. Popović, and N. Lazarević, "Phonon anomalies and spin-phonon interaction in Mn<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>", *U pripremi*



# Biografija

Sanja Đurđić Mijin rođena je u Beogradu 29. 09. 1993. godine. Nakon završene osnovne škole i gimnazije, 2012. godine upisuje Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, smer Primenjena i kompjuterska fizika, na kome diplomira 2016. godine sa prosečnom ocenom 9,57. Nakon uspešno završenih osnovnih studija, iste godine upisuje master studije na Fizičkom fakultetu, smer Teorijska i eksperimentalna fizika. U okviru projekta 2015-2-ES01-KA107-022648 programa ERASMUS+ master tezu pod nazivom *Komparativna studija polarizovane optičke emisije iz polarnih i nepolarnih kvantnih tačaka u GaN/InGaN nanožicama* radi na Tehničkom Univerzitetu u Madridu, pod mentorstvom dr Žarka Gačevića, a i na Samostalnom Univerzitetu u Madridu, pod mentorstvom dr Snežane Lazić. Master rad, pod mentorstvom dr Slavice Maletić i komentorstvom dr Snežane Lazić, brani 5. jula 2017. godine, čime završava master studije sa prosečnom ocenom 10,00. U februaru 2018. svoj naučno-istraživački rad nastavlja na Institutu za fiziku u Beogradu, gde je od 03. 12. 2018. zaposlena u Centru za čvrsto stanje i nove materijale u grupi akademika Zorana V. Popovića i gde se pod mentorstvom dr Nenada Lazarevića bavi Ramanovom spektroskopijom kvazi-dvodimenzionalnih materijala. Sanja Đurđić Mijin je od decembra 2018. do decembra 2019. godine bila angažovana na projektu *Nanostrukturni multifunkcionalni nanomaterijali i nanokompoziti* (III450018) Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod rukovodstvom akademika Zorana V. Popovića, a od avgusta 2020. angažovana je i na projektu *StrainedFeSc*, broj 6062656, Fonda za nauku Republike Srbije, čiji je rukovodilac dr Nenad Lazarević. Učesnik je bilateralnih projekata sa Valter Majsner institutom u Minhenu. Do sada je publikovala 4 naučna rada: 1 iz kategorije M21a i 3 iz kategorije M21, od kojih je vodeći autor na 3 rada, i šest saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u izvodu (M34). Njeni radovi do sada su citirani 58 puta uz h-indeks 3 (Google Akademik).

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Сања Ђурђић Мијин

Број индекса: 8017/2018

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

## Нееластично расејање светлости на квази- дводимензионалним материјалима

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 10. 03. 2022.

---

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Сања Ђурђић Мијин

Број индекса: 8017/2018

Студијски програм: Физика

Наслов рада: Нееластично расејање светлости на квази-дводимензионалним материјалима

Ментор: др Ненад Лазаревић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис аутора**

У Београду, 10. 03. 2022.

---

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

### Нееластично расејање светлости на квази-дводимензионалним материјалима

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, 10. 03. 2022.

---

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.